

P.G.
66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

U.S. 4080190

DT

50

Int. Cl. 2

C 09 D 5/14

C 09 D 3/82

55

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 2738 026 A1

60

65

70

75

Offenlegungsschrift 27 38 026

Aktenzeichen:

P. 27 38 026.3

Anmeldetag:

23. 8. 77

Offenlegungstag:

2. 3. 78

80

Unionspriorität:

22 23 31

26. 8. 76 V. St. v. Amerika 718149

85

Bezeichnung:

Vorläufer, Mittel und Verfahren zum Schützen von Materialien gegen das Wachstum von unerwünschten Organismen

90

Anmelder:

Ameron Inc., Monterey Park, Calif. (V. St. A.)

95

Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dr.-Ing.;
Stockmair, W., Dr.-Ing. Ae. E.; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.;
Jakob, P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Pat.-Anwälte,
8000 München

100

Erfinder:

Law, Gabriel Hei-Kok, Rancho Palos Verdes;
Gysegem, Albert Peter, Monrovia; Calif. (V. St. A.)

2738026

D. KUNZLE

W. STOCKMAIR

DR. MED. ALEXANDER

K. SCHUMANN

INTERNAT. DR. DR. MED.

P. H. JAKOB

DR. MED.

G. BEZOLD

INTERNAT. DR. DR. MED.

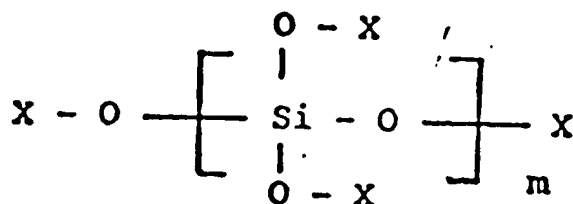
8 MÜNCHEN 22

MAXIMILIANSTRASSE 45

P 11 916

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Vorläufer (Vorstufe) für die Herstellung von Zubereitungen zum Schützen von Materialien gegen das Wachsen von unerwünschten Organismen, dadurch gekennzeichnet, daß er die allgemeine Formel hat



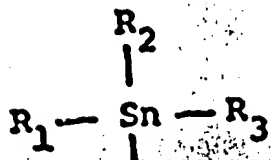
worin bedeuten:

m eine Zahl von etwa 1 bis etwa 10,

X, jeweils unabhängig voneinander einen Rest, der ausgewählt wird aus der Gruppe der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen und Y, wobei Y jeweils darstellt einen trisubstituierten Zinnrest der Formel

809809/0917

2738026



worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste, wobei R_1 , R_2 und R_3 in Kombination bis zu etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten, und

wobei die X-Reste so ausgewählt werden, daß das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer (der Vorstufe) mindestens etwa 1:50 beträgt.

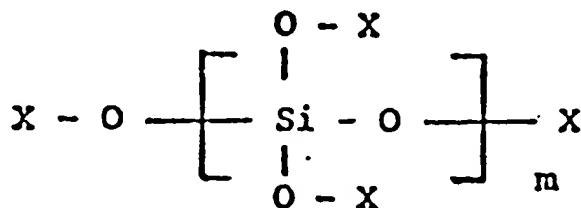
2. Vorläufer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel Y ausgewählt wird aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl-, Tricyclohexyl- und Triphenylzinnreste.

3. Vorläufer nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß X jeweils ausgewählt wird aus der Gruppe Äthylrest und Y.

4. Vorläufer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens teilweise hydrolysiert ist.

5. Vorläufer nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß er zu etwa 70 bis etwa 90 % hydrolysiert ist.

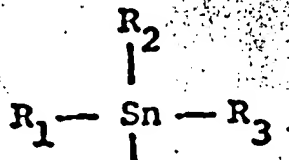
6. Vorläufer (Vorstufe) zur Herstellung eines Bindemittels für einen Antibewuchs - Unterwasser-Schutzanstrich, dadurch gekennzeichnet, daß er die allgemeine Formel hat



worin bedeuten:

m eine Zahl von etwa 1 bis etwa 10,

X Reste, die unabhängig voneinander jeweils ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen und Y, wobei Y die Formel hat



worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Cycloalkylreste, wobei R_1 , R_2 und R_3 in Kombination bis zu etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten, und

wobei die X-Reste so ausgewählt werden, daß das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer etwa 1:50 bis etwa 2:5 beträgt.

7. Vorläufer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die X-Reste so ausgewählt werden, daß das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer etwa 1:12 bis etwa 1:3 beträgt.

8. Vorläufer nach Anspruch 6 und/oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß Y ausgewählt wird aus der Gruppe der Tributyl-, Tripropyl- und Tricyclohexylzinnreste.

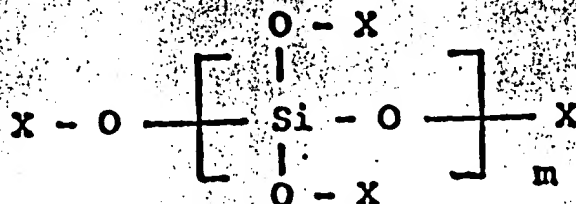
9. Vorläufer nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß X ausgewählt wird aus der Gruppe Äthylrest und Y.

10. Vorläufer nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens teilweise hydrolysiert ist.

11. Vorläufer nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß er zu etwa 70 bis etwa 90 % hydrolysiert ist.

2738026

12. Vorläufer (Vorstufe) zur Herstellung eines biologisch aktiven Zusatzes für die Herstellung einer Antibewuchs-Unterwasser-Anstrichmasse, dadurch gekennzeichnet, daß er die allgemeine Formel hat



worin bedeuten:

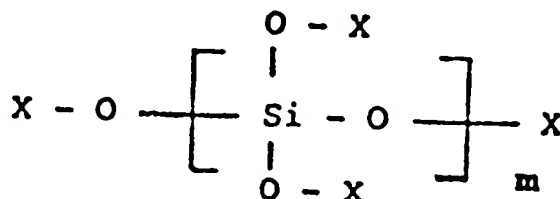
m eine Zahl von etwa 1 bis etwa 10,

X Reste, die jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen und Y, wobei Y einen Triarylzinnrest mit etwa 18 Kohlenstoffatomen darstellt, und

worin die X-Reste so ausgewählt werden, daß das Verhältnis der Zinnatome zu den Siliciumatomen in dem Vorläufer mindestens etwa 1:50 beträgt.

13. Vorläufer nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß X jeweils ausgewählt wird aus der Gruppe Äthylrest und Y.

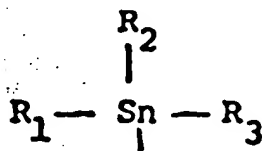
14. Vorläufer (Vorstufe) für die Bildung eines biologisch aktiven Zusatzes für die Herstellung einer Antibewuchs-Unterwasser-Anstrichzubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß er die allgemeine Formel hat



worin bedeuten:

m eine Zahl von etwa 1 bis etwa 10,

X Reste, die unabhängig voneinander jeweils ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen und Y, wobei Y die Formel hat



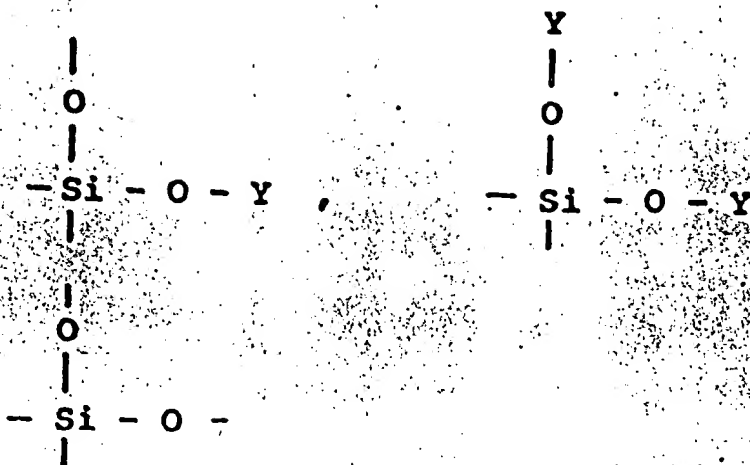
worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste, wobei R_1 , R_2 und R_3 in Kombination bis zu etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten, und wobei die X-Reste so ausgewählt werden, daß das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer mindestens etwa 2:5 beträgt.

15. Vorläufer nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß Y ausgewählt wird aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl-, Tricyclohexyl- und Triphenylzinnreste.

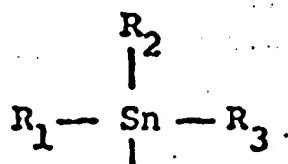
16. Vorläufer nach Anspruch 14 und/der 15, dadurch gekennzeichnet, daß X jeweils ausgewählt wird aus der Gruppe Äthylrest und Y.

17. Biologisch aktives Polysiloxan zum Schützen von Materialien gegen das Wachstum von unerwünschten Organismen, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus willkürlich vernetzten Gruppen der Formel besteht

und



worin die Y-Reste jeweils unabhängig voneinander einen trisubstituierten Zinnrest der Formel darstellen



worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Cycloalkylreste und worin R_1 , R_2 und R_3 in Kombination 3 bis etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten,

wobei das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Polysiloxan etwa 1:50 bis etwa 2:5 beträgt und

wobei die Verzweigungen des Polysiloxans unabhängig voneinander durch eine Struktur abgeschlossen sind, die ausgewählt wird aus der Gruppe Wasserstoff und der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen und Y.

18. Polysiloxan nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Y-Reste gleich sind und ausgewählt werden aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl- und Tricyclohexylzinnreste.

19. Polysiloxan nach Anspruch 17 und/oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Verzweigungen des Polysiloxans unabhängig voneinander durch eine Struktur abgeschlossen sind, die ausgewählt wird aus der Gruppe Äthylrest und Y.

20. Antibewuchs-Überzug (Anstrich) für Unterwasser-Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß er als Bindemittel ein Polysiloxan nach mindestens einem der Ansprüche 17 bis 19 enthält.
21. Überzug nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Polysiloxanbindemittel etwa 1:12 bis etwa 1:3 beträgt.
22. Überzug nach Anspruch 20 und/oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Y-Reste gleich sind und ausgewählt werden aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl- und Tricyclohexylzinnreste.
23. Überzug nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß er etwa 5 bis etwa 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugs, des Polysiloxanbindemittels enthält.
24. Überzug nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß er Zinkoxid enthält.
25. Überzug nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß er metallisches Zink enthält.
26. Überzug nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß er zu etwa 20 bis etwa 40 Gew.-% aus dem Polysiloxanbindemittel und zu etwa 80 bis etwa 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzuges, aus einem Füllstoff, der im wesentlichen aus metallischem Zink besteht, besteht.
27. Zusatz zur Herstellung von Antibewuchs-Überzügen, dadurch gekennzeichnet, daß er ein biologisch aktives zerkleinertes Polysiloxan nach mindestens einem der

Ansprüche 17 bis 19 enthält oder daraus besteht.

28. Zusatz nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Y-Reste in dem Polysiloxan gleich sind und ausgewählt werden aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl- und Tricyclohexylzinnreste.

29. Zusatz nach Anspruch 27 und/oder 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Verzweigungen des Polysiloxans unabhängig voneinander durch eine Struktur abgeschlossen sind, die ausgewählt wird aus der Gruppe Äthylrest und Y.

30. Zusatz zur Herstellung von Antibewuchs-Überzügen, dadurch gekennzeichnet, daß er besteht aus oder enthält einen Vorläufer, wie er in den Ansprüchen 1 bis 16 definiert ist, wobei die Y-Reste Triarylzinnreste mit etwa 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer mindestens etwa 1:50 beträgt.

31. Zusatz zur Herstellung von Antibewuchs-Überzügen, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Vorläufer, wie in den Ansprüchen 1 bis 16 definiert, enthält, wobei das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer mindestens etwa 2:5 beträgt.

32. Zusatz nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Y-Reste gleich sind und ausgewählt werden aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl-, Tricyclohexyl- und Triphenylzinnreste.

33. Antibewuchs-Überzug (Anstrich) für Unterwasser-Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß er enthält oder besteht aus einer Anstrichunterlage und einem Vorläufer nach den Ansprüchen 1 bis 16, worin die X-Reste Triarylzinnreste mit etwa 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und das Verhältnis

von Zinnatomen zu Siliciumatomen mind stens etwa 1:50 beträgt, als Zusatz in einer Menge von etwa 1 bis etwa 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Überzugs.

34. Überzug nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Y-Reste Triphenylzinnreste sind.

35. Antibewuchs-Überzug für Unterwasser-Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß er enthält oder besteht aus einer Anstrichunterlage und einem Vorläufer nach den Ansprüchen 1 bis 16, in dem das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen mindestens etwa 2:5 beträgt, als einem Zusatz in einer Menge von etwa 1 bis etwa 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Überzugs.

36. Überzug nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Y-Reste gleich sind und ausgewählt werden aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl-, Tricyclohexyl- und Triphenylzinnreste.

37. Antibewuchs - Überzug für Unterwasser-Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß er enthält oder besteht aus einer Anstrichunterlage und zerkleinertem Polysiloxan nach den Ansprüchen 17 bis 19 als einem Zusatz in einer Menge von etwa 1 bis etwa 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Überzugs.

38. Überzug nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Y-Reste gleich sind und ausgewählt werden aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl- und Tricyclohexylzinnreste.

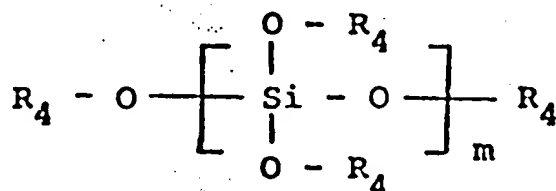
39. Überzug nach Anspruch 37 und/oder 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Verzweigungen des Polysiloxans unabhängig voneinander durch eine Struktur abgeschlossen sind, die ausgewählt wird aus der Gruppe Äthylrest und Y.

40. Verfahren zum Schützen von Materialien gegen das Wachstum von unerwünschten Organismen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Material mit einem biologisch aktiven Polysiloxan nach den Ansprüchen 17 bis 19 behandelt.
41. Verfahren nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß die Y-Reste gleich sind und ausgewählt werden aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl- und Tricyclohexylzinnreste.
42. Verfahren nach Anspruch 40 und/oder 41, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Polysiloxan etwa 1:12 bis etwa 1:3 beträgt.
43. Verfahren zum Schützen von Unterwasser-Oberflächen gegen das Wachstum von Bewuchs-Organismen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Unterwasser-Oberfläche mit einer Beschichtungsmasse behandelt, die als Bindemittel ein biologisch aktives Polysiloxan nach den Ansprüchen 17 bis 19 enthält.
44. Verfahren nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Y-Reste gleich sind und ausgewählt werden aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl- und Tricyclohexylzinnreste.
45. Verfahren zum Schützen von Unterwasser-Oberflächen gegen das Wachstum von Bewuchs-Organismen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Unterwasser-Oberfläche mit einer Beschichtungsmasse behandelt, die als Zusatz einen Vorläufer nach den Ansprüchen 1 bis 16 enthält, worin die Y-Reste Triarylzinnreste mit etwa 18 Kohlenstoffatomen darstellen.
46. Verfahren nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, daß die Y-Reste Triphenylzinnreste darstellen.

47. Verfahren zum Schützen von Unterwasser-Oberflächen gegen das Wachstum von Bewuchs-Organismen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Unterwasser-Oberfläche mit einer Beschichtungsmasse behandelt, die als Zusatz einen biologisch aktiven Vorläufer nach den Ansprüchen 1 bis 16 enthält, worin das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen mindestens etwa 2:5 beträgt.

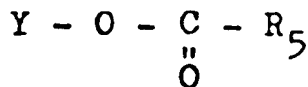
48. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß die Y-Reste gleich sind und ausgewählt werden aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl-, Tricyclohexyl- und Triphenylzinnreste.

49. Verfahren zur Herstellung eines Vorläufers nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Silicat der allgemeinen Formel



worin R_4 Alkyl- oder Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen bedeutet,

mit etwa n Molen eines Carbonsäurederivats der nachfolgend angegebenen allgemeinen Formel pro Mol des Silikats



worin das Verhältnis von n zu m gleich dem Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer ist, und worin R_5 ausgewählt wird aus der Gruppe Wasserstoff und der Alkyl-, Cycloalkyl- und Alkoxyalkylreste,

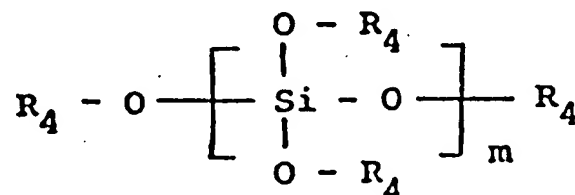
bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur, bei der sich

der Vorläufer zersetzt, umgesetzt.

50. Verfahren nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, daß Y ausgewählt wird aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl-, Tricyclohexyl- und Triphenylzinnreste.

51. Verfahren nach Anspruch 49 und/oder 50, dadurch gekennzeichnet, daß R_4 den Äthylrest darstellt.

52. Verfahren zur Herstellung eines Vorläufers nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Silikat der allgemeinen Formel



worin R_4 Alkyl- oder Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen bedeuten,

mit etwa $n/2$ Molen Wasser pro Mol des Silikats und etwa $n/2$ Molen eines Bis-trisubstituierten Zinnoxids der Formel $Y - O - Y$, worin das Verhältnis von n zu m gleich dem Verhältnis der Zinnatome zu den Siliciumatomen in dem Vorläufer ist, pro Mol des Silikats

bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur, bei der sich der Vorläufer zersetzt, umgesetzt.

53. Verfahren nach Anspruch 52, dadurch gekennzeichnet, daß Y ausgewählt wird aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl-, Tricyclohexyl- und Triphenylzinnreste.

54. Verfahren nach Anspruch 52 und/oder 53, dadurch gekennzeichnet, daß R_4 den Äthylrest darstellt.

55. Verfahren zur Herstellung eines Vorläufers nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Silikat der allgemeinen Formel



worin R_4 Alkyl- oder Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen bedeutet,

mit etwa n Molen eines trisubstituierten Zinnhydroxids der Formel $Y - OH$, worin das Verhältnis $n:m$ gleich dem Verhältnis der Zinnatome zu den Siliciumatomen in dem Vorläufer ist, pro Mol des Silicats

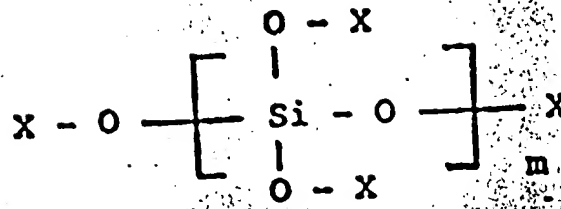
bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur, bei der sich der Vorläufer zersetzt, umsetzt.

56. Verfahren nach Anspruch 55, dadurch gekennzeichnet, daß Y ausgewählt wird aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl-, Tricyclohexyl- und Triphenylzinnreste.

57. Verfahren nach Anspruch 55 und/oder 56, dadurch gekennzeichnet, daß R_4 den Äthylrest darstellt.

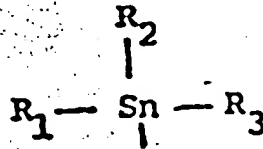
58. System zur Herstellung eines Antibewuchs-Überzugs für Unterwasser-Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält oder besteht aus

a) einer ersten Packung, die eine Protonenquelle und einen teilweise hydrolysierten Bindemittel-Vorläufer der allgemeinen Formel enthält



worin bedeuten:

m eine Zahl von etwa 1 bis etwa 10,
X Reste, die unabhängig voneinander jeweils ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen und Y, wobei Y die Formel hat



worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Cycloalkylreste, wobei R_1 , R_2 und R_3 in Kombination bis zu etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten, und wobei die X-Reste so ausgewählt werden, daß das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer etwa 1:50 bis etwa 2:5 beträgt, und

b) einer zweiten Packung, die einen Füllstoff enthält.

59. System nach Anspruch 58, dadurch gekennzeichnet, daß Y ausgewählt wird aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl- und Tricyclohexylzinnreste.

60. System nach Anspruch 58 und/oder 59, dadurch gekennzeichnet, daß X jeweils ausgewählt wird aus der Gruppe Äthylrest und Y.

61. System nach mindestens einem der Ansprüche 58 bis 60, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Zinnatome zu den Siliciumatomen in dem Vorläufer etwa 1:12 bis etwa 1:3 beträgt.

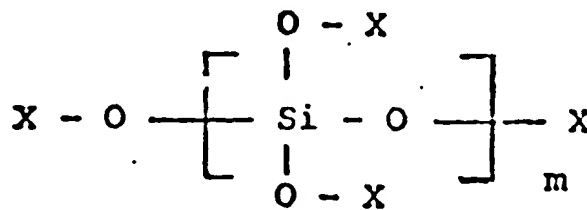
62. System nach mindestens einem der Ansprüche 58 bis 61, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff aus Zink-oxid besteht oder dieses enthält.

63. System nach mindestens einem der Ansprüche 58 bis 61, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff aus metallischem Zink besteht oder dieses enthält.

64. System nach mindestens einem der Ansprüche 58 bis 63, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorläufer zu etwa 70 bis etwa 90 % hydrolysiert ist.

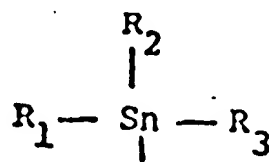
65. 1-Packung-System für die Herstellung eines Antibewuchs - Überzugs für Unterwasser-Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält oder besteht aus

a) einem teilweise hydrolysierten Bindemittelvorläufer der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

m eine Zahl von etwa 1 bis etwa 10,
X Reste, die unabhängig voneinander jeweils ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen und Y, wobei Y die Formel hat



worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Cycloalkylreste, wobei

R_1 , R_2 und R_3 in Kombination bis zu etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten, und wobei die X-Reste so ausgewählt werden, daß das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer etwa 1:50 bis etwa 2:5 beträgt,

b) einer Protonenquelle und

c) einem mit der Protonenquelle nicht nachteilig reagierenden Füllstoff.

66. System nach Anspruch 65, dadurch gekennzeichnet, daß Y ausgewählt wird aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl- und Tricyclohexylzinnreste.

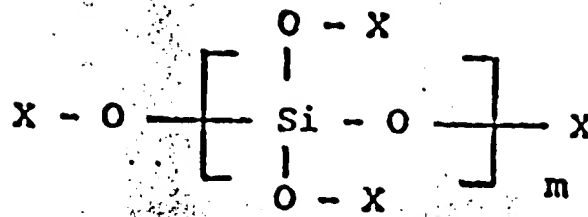
67. System nach Anspruch 65 und/oder 66, dadurch gekennzeichnet, daß X jeweils ausgewählt wird aus der Gruppe Äthylrest und Y.

68. System nach mindestens einem der Ansprüche 65 bis 67, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Zinnatome zu den Siliciumatomen in dem Vorläufer etwa 1:12 bis etwa 1:3 beträgt.

69. System nach mindestens einem der Ansprüche 65 bis 68, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorläufer zu etwa 70 bis etwa 90 % hydrolysiert ist.

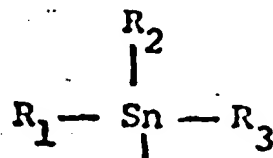
70. 1-Packung -Set für die Herstellung eines Antibewuchs-Überzugs für Unterwasser-Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß er enthält oder besteht aus

a) einem Bindemittel-Vorläufer der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

m eine Zahl von etwa 1 bis etwa 10,
 X Reste, die jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen und Y, wobei Y die Formel hat



worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Cycloalkylreste, wobei R_1 , R_2 und R_3 in Kombination bis zu etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten, und wobei die X-Reste so ausgewählt werden, daß das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer etwa 1:50 bis etwa 2:5 beträgt,

b) einer Hydroxylquelle und

c) einem mit der Hydroxylquelle nicht nachteilig reagierenden Füllstoff.

71. System nach Anspruch 70, dadurch gekennzeichnet, daß Y ausgewählt wird aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl- und Tricyclohexylzinnreste.

72. System nach Anspruch 70 und/oder 71, dadurch gekennzeichnet, daß X jeweils ausgewählt wird aus der Gruppe Methylrest und Y.

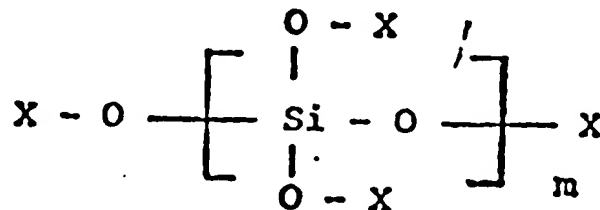
73. System nach mindestens einem der Ansprüche 70 bis 72, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Zinnatome zu den Siliciumatomen in dem Vorläufer etwa 1:12 bis etwa 1:30 beträgt.

74. System nach mindestens einem der Ansprüche 70 bis 73, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff aus Zinkoxid besteht oder dieses enthält.

75. System nach mindestens einem der Ansprüche 70 bis 73, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff aus metallischem Zink besteht oder dieses enthält.

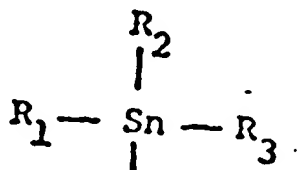
76. Verfahren zur Herstellung von Teilchen eines Polysiloxans nach den Ansprüchen 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Tröpfchen eines Vorläufers der allgemeinen Formel herstellt



worin bedeuten:

m eine Zahl von etwa 1 bis etwa 10,
X Reste, die unabhängig voneinander jeweils ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen und Y, wobei Y in dem Vorläufer jeweils einen trisubstituierten Zinnrest der Formel darstellt



worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Cycloalkylreste, wobei R_1 , R_2 und R_3 in Kombination bis zu etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten, und wobei die X-Reste so ausgewählt werden, daß das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer etwa 1:50 bis etwa 2:5 beträgt und wobei der Vorläufer mindestens teilweise hydrolysiert ist, und

b) die Tröpfchen einer Feuchtigkeitsquelle aussetzt bei einer Temperatur, die ausreicht, um die Kondensation des Vorläufers zu bewirken.

77. Verfahren zum Schützen von Unterwasser-Oberflächen gegen das Wachstum von Bewuchs-Organismen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Unterwasser-Oberfläche mit einer Beschichtungsmasse behandelt, die als Zusatz einen biologisch aktiven Vorläufer nach den Ansprüchen 1 bis 16 enthält.

78. Verfahren nach Anspruch 77, dadurch gekennzeichnet, daß die Y-Reste gleich sind und ausgewählt werden aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl-, Tricyclohexyl- und Triphenylzinnreste.

K. SCHUMANN
P. H. JAKOB
G. BEZOLD

8 MÜNCHEN 22
MAXIMILIANSTRASSE 43

P 11 916

23. Aug. 1977

AMERON, INC.

4700 Ramona Boulevard

Monterey Park, California 91754, USA

Vorläufer, Mittel und Verfahren zum Schützen
von Materialien gegen das Wachstum von uner-
wünschten Organismen

Die Erfindung betrifft Vorläufer (Vorstufen), Mittel, Zubereitungen und Verfahren zum Schützen von Materialien gegen das Wachstum (Aufwachsen) von unerwünschten Organismen, insbesondere zur Verhinderung des Bewuchses von Unterwasser-Oberflächen bzw. Schiffsoberflächen.

Für die Bekämpfung von Pilzen, Bakterien und Meeresorganismen werden im allgemeinen Organozinnverbindungen, wie Trialkyl- und Triarylorganozinnverbindungen, verwendet. Ihre Verwendbarkeit ist jedoch wegen bestimmter Mängel begrenzt. So können diese Verbindungen beispielsweise phytotoxisch sein und eine hohe Säugetiertoxizität aufweisen. Sie können einen unangenehmen Geruch und einen

809809/0917

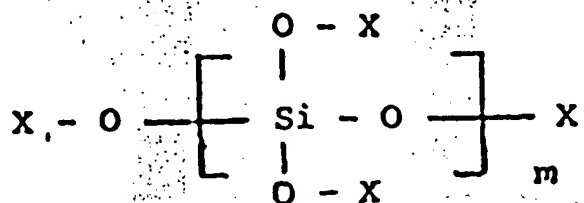
verhältnismäßig hohen Dampfdruck aufweisen, der ihre Verwendung auf bestimmten Gebieten, beispielsweise durch Aerosolspray-Auftrag, begrenzt. Diese Verbindungen sind auch nicht haltbar, da sie von einer damit behandelten Oberfläche durch Reiben, Waschen und Extrahieren leicht wieder entfernt werden können. Dies gilt insbesondere, wenn sie als Zusätze in Antibewuchs-Überzügen für Schiffsoberflächen bzw. Unterwasseroberflächen verwendet werden, bei denen sich diese Verbindungen nur für 1 bis 2 Jahre als wirksam erwiesen haben. Diese kurze Wirkdauer ist darauf zurückzuführen, daß die Verbindungen aus der Überzugsmatrix ausgelaugt werden.

In der US-Patentschrift 3 167 473 sind biologisch aktive Polymere beschrieben, die durch Polymerisieren einer Verbindung der Formel R_2SnOCR' erhalten wurden, worin R einen Alkyl- oder Phenylrest und R' eine polymerisierbare organische Gruppe, z.B. den Vinylrest, bedeuten. Obgleich die darin beschriebenen Polymeren haltbarer (beständiger) sind als die Organozinnverbindungen selbst, haben diese Polymeren eine begrenzte Festigkeit und Haltbarkeit und sie können mit anorganischen Zinküberzügen, die üblicherweise verwendet werden, um Schiffsoberflächen korrosionsbeständig zu machen, unverträglich sein.

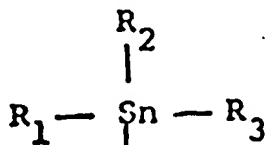
Es besteht daher seit langem ein Bedarf nach biologisch aktiven Materialien zur Herstellung von Überzügen, um Materialien, wie Schiffsoberflächen (Unterwasseroberflächen) gegen den Bewuchs durch unerwünschte Organismen bzw. das Wachstum von unerwünschten Organismen zu schützen, wobei der Überzug eine verbesserte Festigkeit, eine längere Antibewuchs-Lebensdauer hat und mit anorganischen Zinküberzügen verträglich (kompatibel) ist. Ein weiteres Ziel besteht darin, biologisch aktive Verbindungen als Zusätze zu konventionellen Anstrichen zu entwickeln, bei denen das

toxische Mittel sehr langsam ausgelaugt wird, wodurch dem Antibewuchs-Anstrich eine längere Lebensdauer verliehen wird.

Gegenstand der Erfindung sind Vorläufer bzw. Vorstufen zur Herstellung von Zubereitungen bzw. Beschichtungsmassen mit den oben angegebenen Merkmalen, welche die allgemeine Formel haben



worin m eine Zahl von etwa 1 bis etwa 10 bedeutet, die Reste X unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen und Y , wobei die Reste Y in dem Vorläufer jeweils unabhängig voneinander einen trisubstituierten Zinnrest der Formel darstellen



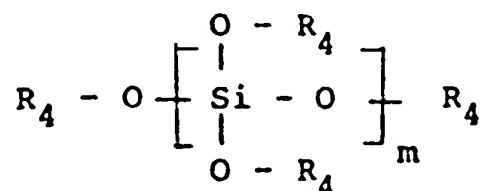
worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste, worin R_1 , R_2 und R_3 in Kombination bis zu etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten, wobei die X -Reste so ausgewählt werden, daß das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer bzw. in der Vorstufe mindestens etwa 1:50 beträgt.

Die Y -Reste in den Vorläufern bzw. Vorstufen werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Tripropyl-, Tributyl-, Tricyclohexyl- und Triphenylzinnreste, wobei aus den Vorläufern bzw. Vorstufen Zubereitungen bzw. Beschichtungsmassen mit einem breiten Aktivitätsspektrum gegen unerwünschte Organismen hergestellt werden. Die

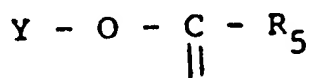
X-Reste, die nicht Y darstellen, stehen vorzugsweise für den Äthylrest.

Wenn ein Vorläufer bzw. eine Vorstufe (nachfolgend wird dafür stets der Ausdruck "Vorläufer" verwendet) zur Herstellung eines Bindemittels für Beschichtungsmassen (Überzugsmassen) verwendet wird, kann er teilweise hydrolysiert werden und vorzugsweise ist er zu etwa 70 bis etwa 90 % hydrolysiert. Zur Herstellung eines zufriedenstellenden Bindemittels aus einem Vorläufer werden die X-Reste so ausgewählt, daß das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer etwa 1:50 bis etwa 2:5, vorzugsweise etwa 1:12 bis etwa 1:3, beträgt und R_1 , R_2 und R_3 werden aus der Gruppe der Alkyl- und Cycloalkylreste ausgewählt. Wenn R_1 , R_2 und R_3 Arylreste bedeuten und/oder das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer größer als etwa 2:5 ist, dann eignet sich der Vorläufer nicht für die Herstellung von Bindemitteln. Der Vorläufer kann dann als Zusatz in einer Zubereitung verwendet werden, die geeignet ist zum Schützen von Materialien gegen Bewuchs (Wachstum) durch unerwünschte Organismen.

Ein Vorläufer kann hergestellt werden durch Umsetzung eines Silikats der Formel

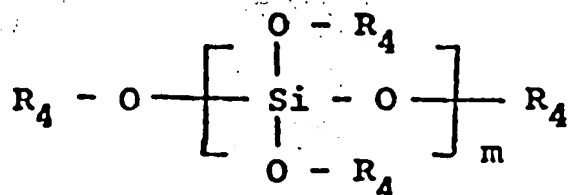


worin R_4 einen Rest bedeutet, der ausgewählt wird aus der Gruppe der Alkyl- und Alkoxyalkylresten mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen, mit etwa n Molen eines Carbonsäurederivats der Formel



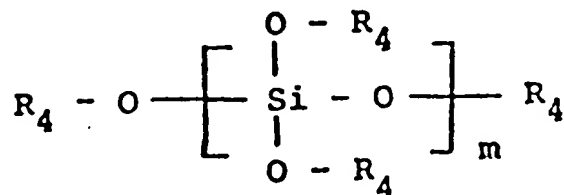
pro Mol des Silikats, wobei das Verhältnis von n zu m gleich dem Verhältnis der Zinnatome zu den Siliciumatomen in dem Vorläufer ist, und wobei R_5 ausgewählt wird aus der Gruppe Wasserstoff und der Alkyl-, Cycloalkyl- und Alkoxyalkylreste. Das Silikat und das Carbonsäurederivat werden bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur, bei der der Vorläufer zersetzt wird, miteinander umgesetzt.

Der Vorläufer kann auch hergestellt werden durch Umsetzung eines Silikats der Formel



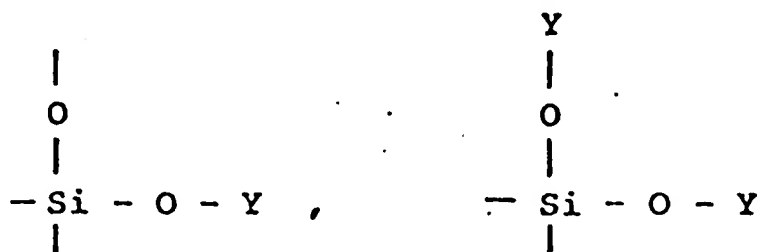
mit etwa $n/2$ Molen Wasser pro Mol Silikat und etwa $n/2$ Molen eines Bis-trisubstituierten Zinnoxids der Formel $Y - O - Y$, worin die Reste Y unabhängig voneinander jeweils einen trisubstituierten Zinnrest, wie oben angegeben, bedeuten, pro Mol des Silikats, wobei das Verhältnis von n zu m gleich dem Verhältnis der Zinnatome zu den Siliciumatomen in dem Vorläufer ist. Das Silikat und das Zinnoxid werden bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur, bei der der Vorläufer sich zersetzt, miteinander umgesetzt.

Der Vorläufer kann auch hergestellt werden durch Umsetzung eines Silikats der Formel

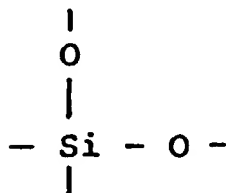


mit etwa n Molon eines trisubstituierten Zinnhydroxids der Formel $Y - OH$, worin Y die oben angegebenen Bedeutungen hat, pro Mol des Silikats, wobei das Verhältnis von $n:m$ gleich dem Verhältnis der Zinnatome zu den Siliciumatomen in dem Vorläufer ist. Das Silikat und das Zinnhydroxid werden bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur, bei der sich der Vorläufer zersetzt, miteinander umgesetzt.

Aus dem Vorläufer kann durch Hydrolyse, die vorzugsweise durch eine Säure oder eine Base katalysiert wird, bei gleichzeitiger Polykondensation des Hydrolyseproduktes ein biologisch aktives vernetztes Polysiloxan hergestellt werden. Das gebildete Polysiloxan besteht im wesentlichen aus den willkürlich vernetzten Gruppen der Formel



und



worin die Verzweigungen des Polysiloxans jeweils unabhängig voneinander durch eine Struktur abgeschlossen sind, die aus der Gruppe Wasserstoff und der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen und Y ausgewählt wird. Die Reste Y in dem Polysiloxan stehen unabhängig voneinander für einen trisubstituierten Zinnrest, wie oben definiert.

Wenn das vernetzte Polysiloxan als Bindemittel verwendet wird, macht es etwa 5 bis etwa 85 Gew.-% des Gesamtgewichtes

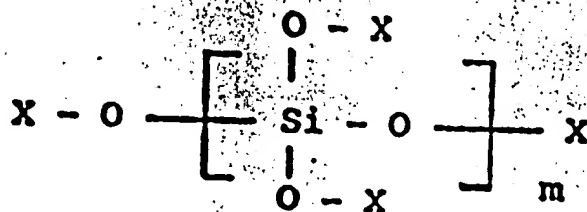
des Überzuges aus. Um die Beschichtungsmasse korrosionsbeständig zu machen, können ausgewählte Antikorrosions-Komponenten, wie Zinkoxid oder metallisches Zink, in den Überzug eingearbeitet werden. Wenn das vernetzte Polysiloxan als Zusatz zur Herstellung eines Antibewuchs-Überzuges verwendet wird, wird das Polysiloxan zerkleinert und der Überzug enthält oder besteht aus einer Anstrichunterlage und etwa 1 bis etwa 70 Gew.-% des Zusatzes, bezogen auf das Gewicht des Überzugs.

Der Vorläufer kann Teil eines Systems zur Herstellung von Antibewuchs-Überzügen für Schiffsoberflächen (Unterwasser-Oberflächen) sein. In einem System mit zwei Packungen wird ein teilweise hydrolysiertes Bindemittel mit einer Protonenquelle zur Durchführung der säurekatalysierten Hydrolyse kombiniert, wenn das Bindemittel der Feuchtigkeit der Atmosphäre ausgesetzt wird, und es ist eine zweite Packung vorgesehen, die einen Füllstoff zur Herstellung des Überzugs enthält. Wenn der Füllstoff in nicht nachteiliger Weise mit der Protonenquelle reagiert, kann er mit dem Vorläufer und der Protonenquelle in der gleichen Packung kombiniert werden.

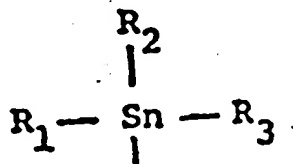
In entsprechender Weise kann der Vorläufer in Form eines Zwei-Packungs-Systems vorliegen, in dem der Vorläufer mit einer Hydroxylquelle in der ersten Packung abgepackt ist und sich ein Füllstoff in der zweiten Packung befindet. Wenn der Füllstoff in unschädlicher Weise mit der Hydroxylquelle reagiert, kann er zusammen mit dem Vorläufer und der Hydroxylquelle zusammen in der gleichen Packung vorliegen.

Ein bevorzugter Gedanke der Erfindung liegt in Zubereitungen bzw. Massen zum Schützen von Materialien gegen

Bewuchs (Wachstum) durch unerwünschte Organismen, insbesondere zum Schützen von Schiffsoberflächen (Unterwasser-Oberflächen) gegen das Aufwachsen von Organismen, die gebildet werden aus Vorläufern der Formel



worin m eine Zahl von etwa 1 bis etwa 10 und X Reste bedeuten, die jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen und Y, wobei Y die Formel hat

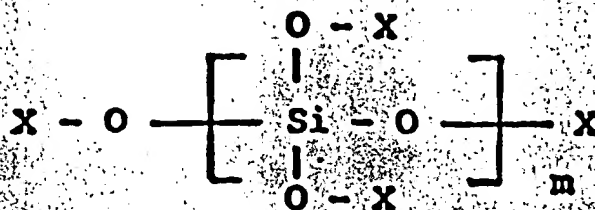


worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste, wobei R_1 , R_2 und R_3 in Kombination bis zu etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten. Das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in den Vorläufern beträgt mindestens etwa 1:50. Die Vorläufer können direkt als Zusatz für Überzüge verwendet werden. Die Vorläufer können aber auch in der Weise verwendet werden, daß man sie einer Hydrolyse und Polykondensation unterwirft unter Bildung eines Organozinn-substituierten Polysiloxans für die Verwendung als Zusatz und als Bindemittel für Überzüge.

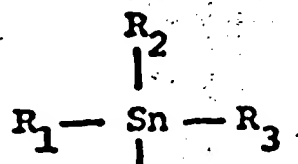
Weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen aus der folgenden Beschreibung hervor.

Die erfindungsgemäßen Vorläufer (Vorstufen) zur Herstellung von Zubereitungen bzw. Beschichtungsmassen zum Schützen von Materialien gegen das Aufwachsen (Wachstum) von uner-

wünschten Organismen haben die allgemeine Formel



worin m eine Zahl von etwa 1 bis etwa 10 und X Reste bedeuten, die jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen und Y , wobei Y jeweils einen trisubstituierten Zinnrest der Formel darstellt



worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste, wobei R_1 , R_2 und R_3 in Kombination bis zu etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten, und wobei die Reste X so ausgewählt werden, daß das Verhältnis der Zinnatome zu den Siliciumatomen in dem Vorläufer mindestens etwa 1:50 beträgt. Alle X -Reste können Y bedeuten, wobei man ein Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen von $(2m+2):1$ erhält. Die Y -Reste in dem Vorläufer können gleich oder voneinander verschieden sein.

Diese Vorläufer können zur Herstellung von biologisch aktiven Überzügen und zur Herstellung von Zusätzen verwendet werden, die in biologisch aktiven Überzügen verwendet werden. Der hier verwendete Ausdruck "biologisch aktiv" wird angewendet auf eine Zubereitung bzw. Beschichtungsmasse, die das Wachstum bzw. Anwachsen von unerwünschten Organismen verhindert. Diese Überzüge können

zur Behandlung von Materialien verwendet werden, um sie gegen das Aufwachsen von unerwünschten Organismen zu schützen. Beispiele für diese Materialien sind Fasermaterialien, wie Textilien und Holz; Kunststoffe einschließlich Schaumkunststoffe; Anstriche, Firnisse und Klebstoffe; Samen, Pflanzen und Knollen; und Leder. Es ist besonders vorteilhaft, Materialien zu behandeln, die selbst nicht dem Angriff durch Organismen ausgesetzt sind, auf denen jedoch Organismen wachsen, wie z.B. Schiffsoberflächen bzw. Unterwasser-Oberflächen. Dazu gehören Beton- und Metalloberflächen, die Meerwasser ausgesetzt sind, und Metall- oder Glasoberflächen, die mit Abwässern bzw. Prozeßwasser und dgl. in Kontakt kommen. Die Behandlung eines Materials mit einem biologisch aktiven Überzug, der aus diesen Vorläufern hergestellt worden ist, liefert eine Oberfläche, die gegenüber dem Angriff durch ein breites Spektrum von unerwünschten Organismen beständig ist. Zu diesen Organismen gehören Pilze, Bakterien, Schimmelpilze, Schleime, Mehltau und Meeresorganismen, wie Algen, Entenmuscheln, Limnoren, Toredon, Röhrenwürmer, Hydrozoen und Moostierchen.

In der obigen Formel für die Vorläufer steht m vorzugsweise für eine Zahl von weniger als etwa 10, so daß die Vorläufer durch Hydrolyse und Polykondensation polymerisiert werden können. Je nach dem Verhältnis der Zinnatome zu den Siliciumatomen in dem Vorläufer und je nach der Art der Bedeutung von X kann der Vorläufer auch bei Raumtemperatur ein wachsartiger Feststoff sein.

In einem Gemisch aus Vorläufermolekülen gibt m die durchschnittliche Anzahl der Siliciumatome pro Vorläufermolekül an. Im allgemeinen liegt eine willkürliche Verteilung von Molekülen mit mehr und weniger als m Siliciumatomen vor. Wenn beispielsweise $m = 5$, sind Vorläufermoleküle vorhanden,

die 4,5 und 6 Siliciumatome enthalten.

X ist beschränkt auf Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen, so daß das Alkoholanalogue von X, das während der Hydrolyse des Vorläufers gebildet wird, eine ausreichende Flüchtigkeit hat, um zu verdampfen, so daß der Vorläufer aushärten kann. Im allgemeinen ist die Flüchtigkeit des Alkoholanalogen um so geringer, je höher das Molekulargewicht von X ist. Beispiele für Reste, die X bedeuten kann, sind Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, Methyloxymethyl, Methyloxyäthyl und dgl. X bedeutet vorzugsweise den Methyloxyäthyl- oder Äthoxyäthylrest, wenn unter bestimmten Bedingungen, beispielsweise beim Beschichten von Außenoberflächen oder bei Hochtemperatur-Arbeitsbedingungen, eine geringe Flüchtigkeit erforderlich ist.

R_1 , R_2 und R_3 können niedere Alkylreste mit weniger als etwa 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl, Octyl, Nonyl, Isooctyl-Reste und dgl., bedeuten. R kann auch einen substituierten niederen Alkylrest darstellen. Zu geeigneten Substituenten gehören Chlorid-, Bromid-, Äther- und Arylsubstituenten und dgl. R_1 , R_2 und R_3 können einen niederen Cycloalkylrest, z.B. den Cyclohexylrest, und substituierte niedere Cycloalkylreste bedeuten. R_1 , R_2 und R_3 können auch einen Arylrest, z.B. den Phenylrest, und substituierte Phenylreste bedeuten. Zu geeigneten Substituenten gehören Chlorid-, Bromid-, Äther- und Alkylsubstituenten und dgl. R_1 , R_2 und R_3 können somit Chlorphenyl, Bromphenyl, Nitrophenyl, Toly, Xylyl, Äthylphenyl und dgl. bedeuten. Wenn R_1 , R_2 und R_3 alle Arylreste bedeuten und der Vorläufer ein Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen von etwa 1:5 hat, ist der Vorläufer ein Feststoff mit nur einer geringen Löslichkeit in üblichen Lösungsmitteln. Wenn der Vorläufer zur Her-

stellung eines Bindemittels für Beschichtungsmassen verwendet werden soll, können somit R_1 , R_2 und R_3 im allgemeinen nicht alle Arylreste bedeuten. R_1 , R_2 und R_3 sind vorzugsweise gleich, weil trisubstituierte Zinnverbindungen, in denen das Zinn durch den gleichen Rest substituiert ist, im Handel erhältlich sind. R_1 , R_2 und R_3 können aber auch voneinander verschieden sein, z.B. dann, wenn Y den Octyldimethylzinnrest bedeutet.

Die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome in einem trisubstituierten Zinnrest hat einen großen Einfluß auf seine biologische Aktivität. Der Einfluß scheint mehr auf die Größe als auf chemische oder elektronische Faktoren zurückzuführen zu sein. So weisen beispielsweise die Octyldimethyl- und Tributylzinnreste, welche die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweisen, etwa die gleiche Toxizität gegenüber Säugetieren und Bewuchs-Organismen auf. Im allgemeinen weisen kleine Reste, wie z.B. die Trimethylzinn- und Triäthylzinnreste, nur eine geringe Toxizität gegenüber Bakterien und Schiffs-Bewuchsorganismen auf, sie haben jedoch eine extrem hohe Toxizität gegenüber Säugetieren einschließlich des Menschen. Tripropylzinn und Tributylzinn weisen andererseits eine geringe Toxizität für den Menschen auf, sie stellen jedoch die wirksamsten Trialkylzinnverbindungen für die Verwendung als Antibewuchsmittel dar. Wenn die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome in einer Trialkylzinnverbindung über etwa 12 bis 14 hinaus ansteigt, nehmen sowohl die Toxizität für Menschen als auch die Antibewuchs-Aktivität ab als Folge der Zunahme der Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome.

R_1 , R_2 und R_3 bedeuten vorzugsweise Alkylreste, wobei die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome in R_1 , R_2 und R_3 in Kombination weniger als etwa 14 beträgt, zur Erzielung einer hohen biologischen Aktivität. Im allgemeinen enthalten R_1 , R_2 und R_3 weniger als etwa 18 Kohlenstoffatome in Kom-

bination, so daß aus einem Vorläufer Zusammensetzungen bzw. Zubereitungen hergestellt werden können, die auf wirksame Weise Materialien gegen das Aufwachsen von unerwünschten Organismen schützen. R_1 , R_2 und R_3 werden vorzugsweise so ausgewählt, daß Y den Tributyl-, Tripropyl-, Triphenyl- oder Tricyclohexylzinnrest bedeutet. Diese Reste sind bevorzugt, weil sie toxische Breitband-Mittel, insbesondere gegenüber vielen Schiffs-Organismen, darstellen und eine minimale Toxizität gegenüber Menschen aufweisen.

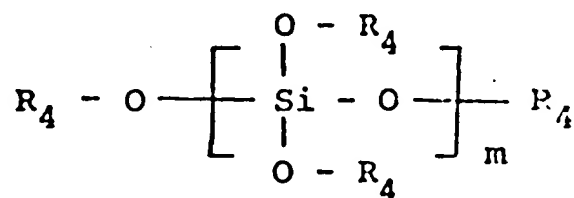
Ein Vorläufer hat vorzugsweise ein Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen von mehr als etwa 1:50, weil bei Verhältnissen von weniger als etwa 1:50 ein aus dem Vorläufer hergestellter Überzug eine zu geringe biologische Aktivität aufweist, um von großem kommerziellem Wert zu sein. Das maximale Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Vorläufer liegt vor, wenn alle X-Reste Y-Reste darstellen. Dabei erhält man ein Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen von $(2m+1):1$.

Das optimale Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in einem Vorläufer, der zur Herstellung eines Bindemittels verwendet wird, ist ein Gleichgewicht von miteinander konkurrierenden Gesichtspunkten. Einerseits ist ein aus dem Vorläufer hergestellter Überzug um so wirksamer und um so langlebiger, je höher das Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen ist. Bei höheren Verhältnissen von Zinnatomen zu Siliciumatomen wird jedoch die Aushärtung des Vorläufers durch Hydrolyse und Polykondensation unter Bildung eines Polysiloxans zunehmend schwieriger. Bei Verhältnissen von Zinnatomen zu Siliciumatomen von mehr als etwa 2:5 eignet sich der Vorläufer nicht für die Herstellung von Bindemitteln für Beschichtungsmassen, weil der Vorläufer weich bleibt und nicht bis zu einer für die Verwendung als Überzug ausreichenden Härte aushärtet. Es wird angenommen,

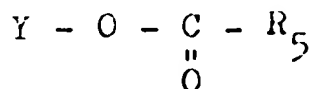
daß ein Vorläufer mit einem Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen von mehr als etwa 2:5 unbefriedigend ist für die Herstellung von Bindemitteln, weil die sperrige Organozinnguppe eine Polymerisation entweder durch Blockieren des Angriffs von Wasser an den Reaktionszentren des Vorläufers oder durch Hemmung bzw. Verhinderung der Kondensation des während der Hydrolyse mit einer anderen Silanolgruppe gebildeten Zwischenprodukt-Silanol verhindert.

Ein Vorläufer zur Herstellung eines biologisch aktiven Polysiloxan-Bindemittels hat vorzugsweise ein Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen von etwa 1:12 bis etwa 1:3. Es wurde gefunden, daß innerhalb dieses Bereiches ein harter, klarer, lösungsmittelbeständiger Film mit einer wirksamen und langlebigen biologischen Aktivität in bezug auf die Verhinderung des Aufwachsens auf Schiffsoberflächen (Unterwasser-Oberflächen) aus dem Vorläufer hergestellt werden kann.

Der Vorläufer der Erfindung kann hergestellt werden durch Umsetzung eines Silikats der Formel



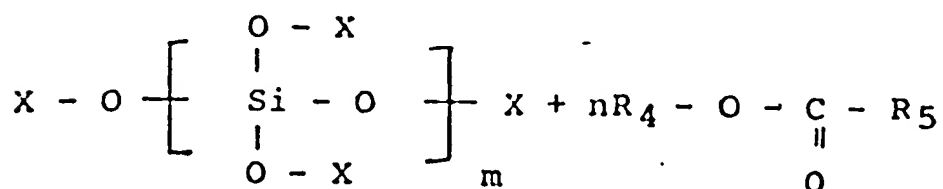
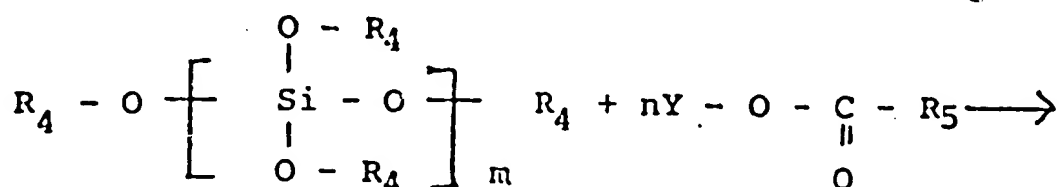
mit etwa n Mol eines Carbonsäurederivates der Formel



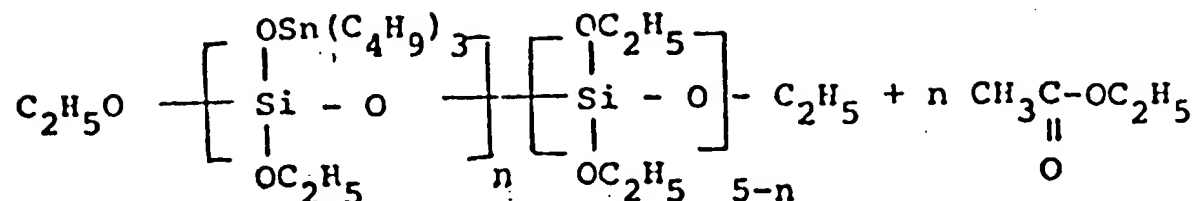
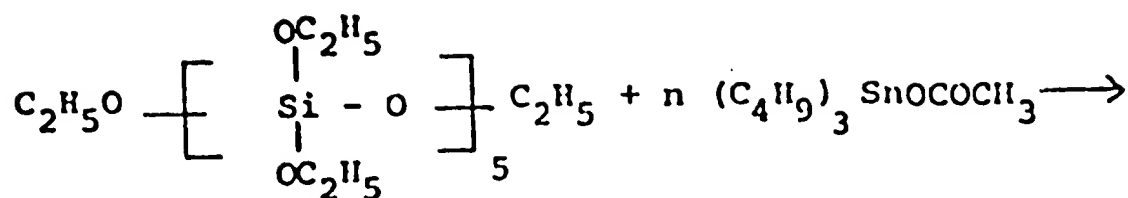
pro Mol des Silikats, wobei m und y die oben angegebenen Bedeutungen haben und wobei das Verhältnis von n zu m mindestens etwa 1:50 beträgt, unter Bildung des vorstehend angegebenen, gewünschten Verhältnisses von Zinnatomen zu Siliciumatomen. R₄ steht für eine Gruppe, die aus Alkyl- und Alkoxyalkylresten mit weniger als etwa 6 Kohlen-

stoffatomen besteht, d.h. R_4 steht für den organischen Rest der Gruppe, aus der X ausgewählt wird. Die Reste R_4 können jeweils gleich oder voneinander verschieden sein. R_5 wird ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff und der Alkyl-, Cycloalkyl- und Alkoxyalkylreste. Das heißt, R_5 wird zweckmäßig so ausgewählt, daß der bei der Reaktion entstehende Carbonsäureester genügend flüchtig ist, so daß er aus dem Produkt leicht entfernt wird.

Das Silikat und das Carbonsäurederivat reagieren miteinander unter Bildung eines Vorläufers gemäß der Gleichung:



worin X jeweils die oben angegebenen Bedeutungen hat. Beispiele für Silikate und Carbonsäurederivate, die verwendet werden können, sind "Äthylsilikat 40" und Tributylzinnacetat. Bei "Äthylsilikat 40" handelt es sich um den Warennamen für ein Äthylpolysilikat, das von der Firma Union Carbide Chemical Company erhältlich ist. Bei diesem Material handelt es sich um eine schwach gefärbte Flüssigkeit mit einem SiO_2 -Gehalt von etwa 40 %, die aus Polysilikaten mit durchschnittlich 5 Siliconatomen pro Molekül besteht, d.h. worin $m = 5$, wobei die einzelnen Moleküle auch nur ein Siliconatom enthalten können. "Äthylsilikat 40" und Tributylzinnacetat reagieren miteinander entsprechend der folgenden Gleichung



Die durch Tributylzinn substituierten Siliciumatome sind entlang der Kette willkürlich verteilt und ein einzelnes Siliciumatom kann durch keine, eine, zwei oder drei Tributylzinnguppen substituiert sein oder bei einem Molekül mit nur einem Siliciumatom kann dieses durch vier Tributylzinnguppen substituiert sein.

Die Umsetzung zwischen dem Silikat und dem Carbonsäurederivat wird bei erhöhter Temperatur und mindestens bei einer solchen Temperatur durchgeführt, die ausreichend hoch ist, um das Carbonsäurederivat zum Schmelzen zu bringen. Das Silikat und das Carbonsäurederivat werden bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur miteinander umgesetzt, bei welcher der aus dem Silikat und dem Carbonsäurederivat hergestellte Vorläufer sich zersetzt. Die Zersetzung äußert sich in einem Dunkelwerden des Vorläufers und in dem Auftreten eines kohlenwasserstoffartigen Geruches. Bei der Herstellung eines Vorläufers aus Tributylzinnacetat und Äthylsilikat 40 sollte beispielsweise die Temperatur bei etwa 160 bis etwa 180°C gehalten werden.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Vorläufers besteht darin, ein Silikat, wie vorstehend angegeben, mit etwa $n/2$ Molen Wasser pro Mol Silikat und $n/2$ Molen

eines bistrisubstituierten Zinnoxids der Formel $Y-O-Y$, worin Y und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, pro Mol des Silikats umzusetzen. Im allgemeinen reagiert ein Silikat bei einer niedrigeren Temperatur mit einem Zinnoxid als mit dem Carbonsäurederivat des Zinnoxids. Zum Beispiel reagiert Bistributylzinnoxid mit hoher Geschwindigkeit mit Äthylsilikat 40 in Gegenwart von Wasser bei etwa 85°C im Vergleich zu den 160°C , die erforderlich sind, wenn Tributylzinnacetat verwendet wird. Das Silikat und das Zinnoxid werden bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur miteinander umgesetzt, bei welcher der aus dem Zinnoxid und dem Silikat gebildete Vorläufer sich zersetzt.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Vorläufer besteht darin, ein wie oben angegebenes Silikat mit etwa n Molen eines trisubstituierten Zinnhydroxids der Formel $Y-OH$, worin Y und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, pro Mol des Silikats umzusetzen. Das Silikat und das Zinnhydroxid werden bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur, bei der der aus dem Zinnhydroxid und dem Silikat gebildete Vorläufer sich zersetzt, miteinander umgesetzt.

Es kann ein Lösungsmittel verwendet werden, in dem die für die Herstellung des Vorläufers verwendeten Reaktanten löslich sind. Das geeignete Lösungsmittel hängt von der Art des verwendeten Silikats und des verwendeten Zinnoxids, Zinnhydroxids oder Carbonsäurederivats ab. Zu geeigneten Lösungsmitteln für Alkylsilikate gehören Aceton, Diaceton, Alkohol, Isopropanol, Pentanon und verschiedene Mischungen davon.

Die Vorläufer können zur Herstellung von Zusammensetzungen bzw. Massen zum Schützen von Materialien gegen das Aufwachsen

von unerwünschten Organismen entweder mit oder ohne Polymerisieren des Vorläufers verwendet werden. Ohne Polymerisation kann ein Vorläufer als biologisch aktiver Zusatz verwendet werden zur Herstellung einer biologisch aktiven Zubereitung und mit Polymerisation kann er zur Herstellung eines durch Organozinn substituierten vernetzten Polysiloxans verwendet werden. Dieses Polysiloxan kann als Bindemittel für eine biologisch aktive Beschichtungsmasse verwendet werden oder es kann zu kleinen Teilchen zerkleinert werden, um als Zusatz für biologisch aktive Zubereitungen zu dienen. Das Polysiloxan kann unter Anwendung irgendeines physikalischen Zerkleinerungsverfahrens zerkleinert werden, beispielsweise, jedoch nicht ausschließlich, durch Zerhacken, durch Zerstoßen und Mahlen mit einer geeigneten Vorrichtung.

Ein teilchenförmiges vernetztes Polysiloxan kann auch hergestellt werden durch Bildung von Tröpfchen aus einem mindestens teilweise hydrolysierten Vorläufer und anschließendes Einwirkenlassen einer Feuchtigkeitsquelle auf die Tröpfchen bei einer Temperatur, die ausreicht, um den Vorläufer zu kondensieren. Zur Durchführung der Kondensation kann die Umgebungstemperatur ausreichend sein. Jedes der Tröpfchen bildet dabei ein vernetztes Polysiloxanteilchen, das sich als Zusatz in einer biologisch aktiven Zubereitung eignet. Tröpfchen können erzeugt werden durch Versprühen des Vorläufers mit einer konventionellen Sprühvorrichtung. Der Vorläufer wird vorzugsweise so weit wie möglich hydrolysiert, bevor er versprüht wird, um sicherzustellen, daß die Tröpfchen erstarren, bevor sie mit einer Struktur in Kontakt kommen oder selbst zusammenlaufen. Dies kann zweckmäßig dadurch bewirkt werden, daß man den Vorläufer mit Wasserdampf mittels einer geeigneten Vorrichtung, wie z.B. einer Venturi-Düse, versprüht. Um sicherzustellen, daß

genügend Feuchtigkeit für die vollständige Hydrolyse des Vorläufers zur Verfügung steht, können die Tröpfchen in eine feuchte Atmosphäre versprüht werden. Die Hydrolyse und die Kondensation der Tröpfchen kann durch eine Protonen- oder Hydroxylquelle, wie nachfolgend angegeben, katalysiert werden. Der Vorteil der Herstellung eines teilchenförmigen Polysiloxans unter Anwendung dieses Verfahrens der Polymerisation von kleinen Tröpfchen des Vorläufers liegt darin, daß die mit einer Zerkleinerungsstufe verbundenen Betriebs- und Investitionskosten eliminiert werden.

Wenn ein Vorläufer oder ein zerkleinertes Polysiloxan als Zusatz in einer biologisch aktiven Beschichtungsmasse verwendet wird, kann die Masse auch nicht-biologisch aktive Verdünnungsmittel enthalten, die als Träger dienen. Bei dem Verdünnungsmittel kann es sich um ein Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Naphtha, Terpentinersatz, Ligroin, Aceton, Diaceton, Alkohol oder verschiedene Mischungen davon handeln. Bei dem Verdünnungsmittel kann es sich um ein flüssiges Dispergiermittel handeln, das kein Lösungsmittel für den Vorläufer oder das Polysiloxan ist, wie Wasser. Zu geeigneten festen Verdünnungsmitteln gehören Talk, Kalkstein, Diatomeenerde und dgl. Zu anderen Verdünnungsmitteln gehören Anstriche auf Ölbasis und Wasserbasis und organische polymere Beschichtungsmassen, wie Acryl-, Polyäthylen-, Polypropylen-, Polystyrol-, Polyurethan- und Polyvinylchlorid-Beschichtungsmassen.

Wenn der Vorläufer oder das zerkleinerte vernetzte Polysiloxan als biologisch aktiver Zusatz in einer biologisch aktiven Zubereitung verwendet wird, macht der Vorläufer oder das Polysiloxan in der Regel etwa 0,01 bis etwa 80 Gew.-% der Zubereitung aus.

Der hier verwendete Ausdruck "biologisch aktiver Zusatz" bezieht sich auf einen wie vorstehend beschriebenen Vorläufer, der als Zusatz verwendet wird, und auf ein vernetztes Polysiloxan, das aus einem solchen Vorläufer hergestellt wird, wenn das vernetzte Polysiloxan als Zusatz verwendet wird. Er umfaßt nicht ein biologisch aktives Polysiloxan, das als Bindemittel für einen Überzug (eine Beschichtungsmasse) verwendet wird.

Die verwendete teilchenförmige Zubereitung und die Menge des darin enthaltenen biologisch aktiven Zusatzes wird in Abhängigkeit von dem behandelten Material und dem unerwünschten Organismus, gegenüber dem ein Schutz erzielt werden soll, ausgewählt. Wenn beispielsweise ein biologisch aktiver Zusatz als aktive Komponente einer Antibewuchs-Beschichtungsmasse verwendet wird, wird der Zusatz in einer Menge von etwa 1 bis etwa 70 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, verwendet. Wenn der biologisch aktive Zusatz in dem Antibewuchs-Überzug in einer Menge von weniger als 1 % vorhanden ist, ist der gegen aufwachsende Organismen erzielte Schutz unzureichend. Je höher die Konzentration des biologisch aktiven Zusatzes ist, um so wirksamer ist die Antibewuchs-Schutzwirkung der Zubereitung. Bei Zubereitungen, die mehr als etwa 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugs, enthalten, hat der Überzug jedoch schlechte physikalische Eigenschaften.

Antibewuchs-Überzugszubereitungen, die einen biologisch aktiven Zusatz enthalten, können auch eine Anstrichunterlage, z.B. Vinyl-, Acryl- und Alkydharzunterlagen, enthalten. Sie können auch ein Pigment, wie Titandioxid, ein Eindickungsmittel, wie Bentonit, Füllstoffe, wie Aluminiumsilikat und Calciumsilikat, und Trocknungsmittel, wie Kobaltnaphthenat und Mangannaphthenat, enthalten. Sie können auch Lösungsmittel oder Verdünner, wie Terpentinersatz,

Naphtha, Benzol, Toluol, Methyläthylketon und dgl., enthalten.

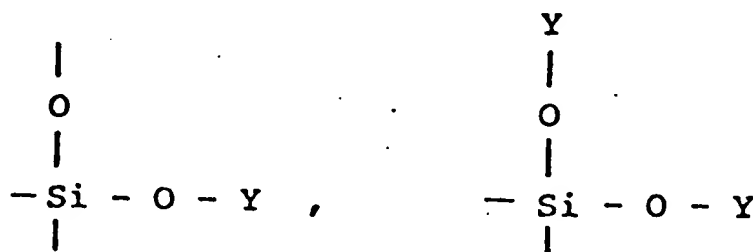
Antibewuchs-Überzüge für Schiffs-Oberflächen (Unterwasser-Oberflächen) können hergestellt werden mit einem biologisch aktiven vernetzten Polysiloxan-Bindemittel, das aus den vorstehend beschriebenen Vorläufern hergestellt worden ist. Ein Typ eines brauchbaren Überzugs enthält neben dem biologisch aktiven Bindemittel noch einen Füllstoff. Wenn das Verhältnis von Bindemittel zu Füllstoff in einer Beschichtungsmasse zunimmt, nimmt die Festigkeit und biologische Aktivität des Überzugs zu, seine Haftung an den Schiffsoberflächen (Unterwasser-Oberflächen) nimmt jedoch ab. Der Überzug enthält vorzugsweise mindestens etwa 5 Gew.-% des biologisch aktiven Polysiloxanbindemittels, so daß der Überzug eine ausreichende Festigkeit und eine ausreichende biologische Aktivität aufweist, um die Schiffsoberflächen (Unterwasser-oberflächen) gegen Bewuchs zu schützen, und er enthält vorzugsweise weniger als etwa 85 Gew.-% des Bindemittels, so daß der Überzug eine ausreichende Haftung an Schiffsoberflächen (Unterwasseroberflächen) aufweist, um dessen Abblättern bei der Verwendung zu verhindern.

Das Verhältnis von Bindemittel zu Füllstoff in dem Überzug hängt von der Dichte des Füllstoffes ab. So enthält beispielsweise mit einem leichten Füllstoff, wie Kaolin oder Titandioxid, der Überzug vorzugsweise etwa 10 bis etwa 85 % Bindemittel. Bei einem dichten Füllstoff, wie Zinkstaub, enthält der Überzug nur etwa 5 bis zu etwa 50 % Bindemittel. Insbesondere besteht ein Zink als Füllstoff enthaltender Überzug zu etwa 20 bis etwa 40 Gew.-% aus dem Bindemittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugs, so daß der Überzug fest, dauerhaft, haftend, biologisch aktiv ist und Antikorrosionseigenschaften aufweist.

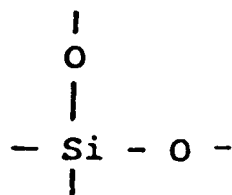
In Überzügen, die biologisch aktive Polysiloxanbindemittel

enthalten, können konventionelle Füllstoffe verwendet werden. Zu diesen gehören Siliciumdioxidpulver, Talk (Magnesiumsilikat), Kaolin (Aluminiumsilikat), Wollastonit (Calciumsilikat), Baryte (Bariumsulfat), Bariummetaborat und dgl. Es können auch Pigmente, wie Eisenoxid, Chromgelb und Chromgrün, verwendet werden. Außerdem können organische Farbstoffe verwendet werden, um das Produkt zu färben. Zinkoxid kann verwendet werden, um die Filmhärtung und die Beständigkeit gegen Aufwachsen von Algen zu unterstützen. Antikorrosions-Antibewuchs-Überzüge, die sich für den direkten Auftrag auf eine saubere Stahloberfläche eignen, können hergestellt werden unter Verwendung eines biologisch aktiven Polysiloxanbindemittels und eines metallischen Füllstoffes, wie Zink. Als Füllstoffe können auch Kupfer und Kupfer(I)-oxid verwendet werden, um die Antibewuchs-Eigenschaften eines Überzugs zu verbessern.

Die aus den erfindungsgemäßen Vorläufern hergestellten biologisch aktiven vernetzten Polysiloxane bestehen im wesentlichen aus den willkürlich vernetzten Gruppen der Formel



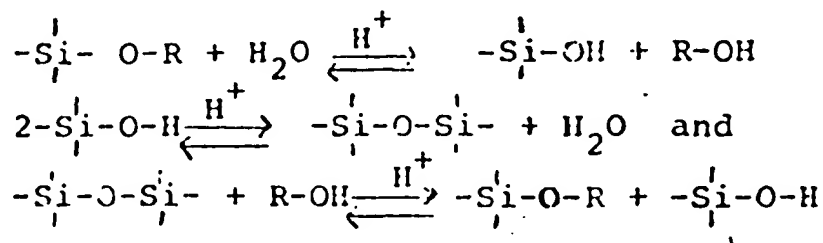
und



worin die Verzweigungen des Polysiloxans jeweils unabhängig voneinander durch eine Struktur abgeschlossen sind,

die ausgewählt wird aus der Gruppe der Alkyl- und Alkoxyalkylreste mit weniger als etwa 6 Kohlenstoffatomen und Y. Y bedeutet jeweils einen trisubstituierten Zinnrest, wie er oben definiert ist. Die Y-Reste in dem Polysiloxan können gleich oder voneinander verschieden sein.

Das vernetzte Polysiloxan wird durch Hydrolyse und nachfolgende Polykondensation aus dem Vorläufer hergestellt. Die Hydrolyse von Alkylsilikaten bei neutralem pH-Wert verläuft im allgemeinen zu langsam als daß das Silikat als Bindemittel in Beschichtungszubereitungen verwendet werden könnte. In saurem oder basischem Milieu wird jedoch die Hydrolysegeschwindigkeit deutlich erhöht. Unter sauren Bedingungen, die durch Zugabe geringer Mengen einer Säure zu dem für die Hydrolyse verwendeten Wasser erzielt werden, werden die Gleichgewichtsbedingungen innerhalb von Stunden erreicht. Diese Gleichgewichtsbedingungen, bei denen es sich um folgende handelt



treten alle gleichzeitig auf. Auch ist unter sauren Bedingungen die Neigung zur linearen Kettenverlängerung viel stärker als zur Vernetzung. All dies spricht für die flüssige Natur des teilweise hydrolysierten Vorläufers, wenn er in einem geschlossenen System verwendet wird, in dem kein Alkohol entweichen kann und kein zusätzliches Wasser zugegeben wird. An der Luft kann der Alkohol verdampfen, wodurch das Gleichgewicht in Richtung auf die kondensierte Silikatform verschoben wird. Zusätzliches Wasser aus der Atmosphäre und durch das Eintauchen in Süßwasser oder Meer-

wasser vervollständigt die Hydrolyse. Das Endprodukt ist eine gründlich vernetzte Struktur von Si-O-Si-Bindungen. Diese Struktur ist innen und außen mit Si-OH-Gruppen abgeschlossen. Bei den erfindungsgemäßen Organozinnpolysiloxanen wird eine Si-O-Y-Gruppe gegebenenfalls selbst hydrolysiert, obgleich dies ein viel langsames Verfahren ist als die Hydrolyse der Si-O-R-Gruppe in dem Vorläufer unter Bildung des vernetzten Polysiloxans. Die Hydrolyse von Si-O-Y in dem vernetzten Polysiloxan führt zu -Si-OH und einer in Wasser leicht löslichen Organozinnverbindung, wie YOH, Y_2O , $YHCO_3$ oder Y_2CO_3 . Es wird angenommen, daß die Rekombination der Organozinnverbindungen mit etwas -Si-OH auftreten kann. Dies kann zum Teil auf die niedrigen Auslaugraten zurückzuführen sein, die beim Auslaugen von Zinn aus den erfindungsgemäßen Organozinn-substituierten Polysiloxanüberzügen gefunden wurde.

Zum Katalysieren der Hydrolyse und zum Kondensieren des Vorläufers kann verdünnte wäßrige Chlorwasserstoffsäure verwendet werden. Zu anderen Säuren, die als Katalysatoren verwendet werden können, gehören Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Orthophosphorsäure und Salpetersäure, sowie organische Säuren, wie Trichloressigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure. Die zu verwendenden Mengen variieren für jede Säure, die optimale Menge kann jedoch vom Fachmann auf diesem Gebiet leicht ermittelt werden. Die Wirkung der organischen Säuren ist im allgemeinen geringer als diejenige der anorganischen Säuren. Deshalb wird ein mit einer organischen Säure katalysiertes Bindemittel vorzugsweise in Wasser eingetaucht oder mit Wasser besprüht, nachdem das Bindemittel dazu verwendet worden ist, den Überzug seine Endhärte erreichen zu lassen.

Für den Vorläufer kann ein Lösungsmittel verwendet werden, um die säurekatalysierte Hydrolyse zu unterstützen. Vorzugs-

weise wird ein flüchtiges Lösungsmittel verwendet, so daß ein aus dem Vorläufer hergestellter Überzug schnell trocknet. Beispiele für Lösungsmittel, die verwendet werden können, sind Aceton, Isopropanol, Pentanon und Methylisobutylketon, wobei letzteres bevorzugt ist, weil es den hydrolysierten Vorläufer zu stabilisieren scheint.

Die Hydrolyse des Vorläufers kann auch durch eine Hydroxylquelle katalysiert werden, die selbst mit dem Vorläufer nicht reagiert, sondern mit der Feuchtigkeit reagiert unter Bildung von Hydroxylionen, wie in der US-Patentschrift 3 653 930 beschrieben. In dieser Patentschrift ist die Katalyse der Hydrolyse von Silikaten mit einer mit dem Silikat nicht reagierenden und mit der Feuchtigkeit und der Bildung von Hydroxylionen reagierenden Hydroxylquelle beschrieben. Beispiele für in der US-Patentschrift 3 653 930 genannte Hydroxylquellen sind organische Quellen, wie Amine, beispielsweise Mono-, Di- und Triäthanolamin, Diamylamin, Cyclohexylamin, Piperidin und dgl., sowie anorganische Hydroxylquellen, wie Kalium-, Natrium- und Lithiumhydroxid.

Es kann auch ein Lösungsmittel verwendet werden, wenn der Vorläufer mittels einer Hydroxylquelle hydrolysiert wird. Beispiele für Lösungsmittel, die verwendet werden können, sind solche, wie sie in der Tabelle I der US-Patentschrift 3 653 930 aufgezählt sind.

Die erfindungsgemäßen Vorläufer können für die Herstellung von biologisch aktiven Beschichtungsmassen in einem Zwei-Packungs-System bereitgestellt werden, bei dem eine erste Packung den Vorläufer, ein Lösungsmittel und angesäuertes Wasser oder eine Hydroxylquelle und eine zweite Packung den Füllstoff enthält. Wenn der Füllstoff nicht in nachteiliger Weise mit der Protonen- oder Hydroxylquelle

reagiert, kann auch ein Ein-Packungs-System verwendet werden. Wenn der Füllstoff Zink enthält und eine Säure zum Katalysieren der Hydrolyse verwendet wird, kann beispielsweise kein Ein-Packungs-System verwendet werden, weil das Zink mit der Säure reagiert, was zur Gelierung des Vorläufers führt. Wenn jedoch der Füllstoff Zink enthält und zum Katalysieren der Hydrolyse ein Amin verwendet wird, dann kann ein Ein-Packungs-System verwendet werden. Der Vorläufer sollte in einem feuchtigkeitsdichten Behälter enthalten sein, so daß keine vorzeitige Hydrolyse und Kondensation auftritt.

Der Vorläufer kann in teilweise hydrolysiert Form verwendet werden, wenn eine säurekatalysierte Hydrolyse angewendet wird, um die Aushärtungszeit des Vorläufers zur Herstellung eines biologisch aktiven Polysiloxanbindemittels abzukürzen. Der den Vorläufer enthaltenden Packung kann ein Lösungsmittel zugesetzt werden, um die Viskosität der Beschichtungsmasse herabzusetzen für den leichteren Auftrag auf die zu schützende Oberfläche.

Bei der durch eine Base katalysierten Hydrolyse der Vorläufer ist das Wasser nicht in dem gleichen Behälter enthalten, wie er für den Vorläufer und die Hydroxylquelle verwendet wird. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Hydrolysegeschwindigkeit eines durch eine Hydroxylquelle katalysierten Vorläufers viel größer ist als diejenige einer durch eine Säure katalysierten Hydrolyse und wenn eine Hydroxylquelle verwendet wird, scheint die Vernetzung des Vorläufers ebenso begünstigt zu sein wie die lineare Kettenverlängerung. Deshalb können selbst geringe Mengen Wasser in dem gleichen Behälter wie der Vorläufer und die Hydroxylquelle zu einer Gelierung führen.

Die Fähigkeit zur Bildung eines festen, dauerhaften Überzugs aus dem Vorläufer hängt von dem Grad der Hydrolyse des Vorläufers ab. Im allgemeinen verschlechtert sich die Haftung des Überzugs an dem zu schützenden Material, wenn der Grad der Hydrolyse des zur Herstellung eines Überzugs verwendeten Vorläufers zunimmt, die Aushärtungszeit des Überzugs nimmt ab, die Topfzeit des Vorläufers wird geringer und die Viskosität des Vorläufers steigt an. Bei der Herstellung eines Systems werden alle diese Faktoren aufeinander abgestimmt durch Auswahl des Grades der Hydrolyse des Vorläufers. Es ist im allgemeinen bevorzugt, daß der Vorläufer zu mindestens etwa 50 %, insbesondere zu etwa 70 bis etwa 90 %, hydrolysiert ist zur Erzielung eines Beschichtungssystems, das eine gute Haftung an den meisten Schiffsoberflächen (Unterwasser-Oberflächen) aufweist, schnell aushärtet, eine Lagerfähigkeit von mindestens 6 Monaten und eine genügend hohe Viskosität hat, um auf vertikale Oberflächen aufgetragen werden zu können.

Der Grad der Hydrolyse des Vorläufers wird bestimmt durch das Verhältnis der Anzahl der Mole Wasser, die verwendet werden, um den Vorläufer zu hydrolysieren, zu der Anzahl der Mole Wasser, die für die vollständige Hydrolyse erforderlich sind. Die vollständige Hydrolyse erfordert die Verwendung von 1 Mol Wasser pro 2 Mol Alkyl- und Alkoxyalkylgruppen in dem Vorläufer.

Wenn die Siliciumatome durch trisubstituierte Zinnreste vollständig substituiert sind, kann der Vorläufer nicht zu einem vernetzten Polysiloxan polymerisiert werden.

Die Eignung eines Systems zur Herstellung von Überzügen hängt auch von dem verwendeten Lösungsmittel und der Menge des vorhandenen Lösungsmittels ab. Im allgemeinen wird durch Erhöhen der vorhandenen Lösungsmittelmenge die Aushärtungs-

47

zeit verlängert, die Lagerfähigkeit wird verlängert und die Viskosität der Vorläufer/Lösungsmittel-Mischung wird vermindert.

Beschichtungsmassen (Überzugsmassen), die aus dem Vorläufer hergestellt worden sind, können unter Anwendung konventioneller Verfahren, beispielsweise durch Aufsprühen oder Aufbürsten, auf eine zu behandelnde Oberfläche aufgebracht werden. Die Aushärtung erfolgt durch Absorption von atmosphärischer Feuchtigkeit bei Umgebungstemperaturen. Gewünschtenfalls kann jedoch der aufgebrachte Überzug erhitzt und/oder einer Feuchtigkeitsquelle ausgesetzt werden, um eine schnelle Aushärtung zu erzielen. Bei Verwendung als Antibewuchsmittel können die Überzüge auf neue Konstruktionen, auf anorganische Grundierüberzüge und auf anorganische Überzüge aufgebracht werden, die Antikorrosionsmittel, wie metallisches Zink, enthalten.

Die biologische Aktivität der erfindungsgemäß hergestellten Zubereitungen (Zusammensetzungen) ist zurückzuführen auf die Auslaugung von trisubstituierten Zinnresten aus der Zubereitung (Zusammensetzung). Es wird angenommen, daß die Auslaugung auftritt als Folge der langsamen Hydrolyse des biologisch aktiven Zusatzes oder des vernetzten Polysiloxan-Bindemittels, wenn die Bindung zwischen einem Sauerstoffatom und einem Zinnatom hydrolysiert wird.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1 (Herstellung eines Vorläufers)

In einen mit einem Magnetrührer, einem Heizmantel, einem Gefäßthermometer und einem Destillationskühler versehenen 1000 ml-Rundkolben wurden 298,1 g (0,4 Mol) Äthylsilikat 40 und 181,3 g (0,52 Mol) Tributylzinnacetat eingeführt. Der Inhalt des Kolbens wurde langsam erhitzt, bis das Tributylzinnacetat schmolz und sich in dem Äthylsilikat 40 löste. Die Mischung wurde dann unter ständigem Rühren auf 160°C erhitzt. Bei 140°C lief die Reaktion genügend schnell ab, so daß die Mischung zu sieden begann, unter Bildung von Äthylacetat. Die Mischung wurde bei etwa 160°C gehalten, bis etwa 90 % der erwarteten Äthylacetatmenge erhalten worden waren. Die Reaktion wurde dann durch Entfernung des Heizmantels gestoppt. Bei Raumtemperatur war der gebildete Vorläufer eine gelbe Flüssigkeit.

Beispiel 2 (Herstellung eines Vorläufers)

Unter Verwendung der in Beispiel 1 verwendeten Vorrichtung wurden 59,5 g (0,1 Mol) Bistributylzinnoxid und 1,8 g (0,1 Mol) Wasser auf 85°C erhitzt. Dann wurden 149,0 g (0,2 Mol) Äthylsilikat 40 zugegeben, während die Reaktanten bei 85°C gehalten wurden. Das bei der Reaktion freigesetzte Äthanol wurde gesammelt. Die Reaktion wurde durch Entfernung des Heizmantels gestoppt, nachdem etwa 90 bis etwa 95 % der berechneten Äthanolmenge, die gebildet werden sollte, gesammelt worden waren. Die Reaktion lief bei niedrigerer Temperatur ab als die Reaktion des Beispiels 1, d.h. bei 85°C im Vergleich zu 160°C. Der gebildete Vorläufer war bei Raumtemperatur eine blaßgelbe Flüssigkeit.

Beispiel 3 (Herstellung eines Vorläufers)

Unter Anwendung des Verfahrens und der Vorrichtung des Beispiels 1 wurden 372,6 g (0,5 Mol) Äthylsilikat 40 und 174,4 g (0,5 Mol) Tributylzinnacetat miteinander umgesetzt, wobei eine gelbe Flüssigkeit entstand.

Beispiel 4 (Herstellung eines Vorläufers)

Unter Verwendung der Vorrichtung des Beispiels 1 wurden 366,7 g (1 Mol) Triphenylzinnacetat und 209 g (1 Mol) Tetraäthylorthosilikat miteinander gemischt. Die Mischung wurde erhitzt, bis die Reaktion bei etwa 75 bis 80°C unter Abdestillation des Äthylacetats begann. Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis 80 ml Äthylacetat gesammelt worden waren. Das Destillat roch nach Benzol, was anzeigt, daß eine gewisse Zersetzung aufgetreten war. Nach dem Abkühlen war das Produkt ein harter, wachsartiger weißer Feststoff.

Beispiel 5 (Herstellung eines Vorläufers)

In einen mit einem Magnetrührer, einem Destillationskopf, einem Kondensationsbehälter, einem Thermometer und einem Heizmantel ausgestatteten 500 ml-Reaktionskolben wurden 96,2 g (0,25 Mol) Tricyclohexylzinnhydroxid und 186,3 g (0,25 Mol) Äthylsilikat 40 langsam erhitzt. Das feste Tricyclohexylzinnhydroxid schmolz und löste sich bei etwa 70°C in dem Äthylsilikat 40. Die Reaktion begann kurz danach. Die Reaktion wurde bei 95°C heftig unter Abdestillation des Äthanol, das gesammelt wurde. Die maximale Reaktionstemperatur betrug 135°C. Der Heizmantel wurde entfernt, nachdem 14 ml Äthanol gesammelt worden waren. Der gebildete Vorläufer war bei Raumtemperatur eine trübe, schwach gelbe Flüssigkeit.

Beispiel 6 (Herstellung eines Vorläufers)

In einen mit einem Magnetrührer, einem Heizmantel, einem Thermometer, einem Destillationskopf und einem Kondensator ausgestatteten 250 ml-Kolben wurden 69,7 g (0,2 Mol) Tributylzinnacetat und 41,8 g (0,2 Mol) Tetraäthylorthosilikat eingeführt. Der Inhalt des Kolbens wurde langsam erhitzt, bis das Tributylzinnacetat schmolz und sich in dem Tetraäthylorthosilikat löste. Die Reaktion begann bei etwa 165°C, was sich durch Sieden äußerte. Die Mischung wurde bei etwa 165°C gehalten, bis etwa 17,5 ml Äthylacetat (90 % der theoretischen Ausbeute) gesammelt worden waren. Das Produkt war eine klare, schwach gelbe Flüssigkeit.

Beispiel 7 (Herstellung eines Vorläufers)

Unter Anwendung des Verfahrens und unter Verwendung der Vorrichtung des Beispiels 6 wurden 87,2 g (0,25 Mol) Tributylzinnacetat und 26,1 g (0,125 Mol) Tetraäthylorthosilikat miteinander umgesetzt unter Bildung einer klaren, schwach gelben Flüssigkeit.

Beispiel 8 (Herstellung eines Polysiloxans)

300 g des in Beispiel 3 hergestellten Vorläufers wurden mit 170,4 g Isopropylalkohol umgesetzt. Zur Erzielung einer theoretisch 100 %igen Hydrolyse wurden 26,6 g einer 1 %igen wäßrigen Schwefelsäure dann langsam zu der Vorläufer/Alkohol-Lösung zugegeben. Das dabei erhaltene Polysiloxan wurde in einem offenen Becher in einen Ofen von 50°C gestellt, bis es völlig erstarrt war. Das erstarrte Material wurde zerkleinert und wieder in den Ofen eingeführt, um es über Nacht zu trocknen.

Beispiel 9 (Herstellung eines Polysiloxanfilms)

300 g des Vorläufers des Beispiels 1 wurden mit 173,4 g Isopropylalkohol vereinigt. Zur Erzielung einer theoretisch 100 %igen Hydrolyse wurden 26,6 g einer 1 %igen wäßrigen Schwefelsäurelösung zu der Vorläufer/Alkohol-Lösung, jeweils einige Tropfen auf einmal, zugegeben, wobei man die Lösung nach jeder Zugabe wieder klar werden ließ. Es wurde festgestellt, daß dann, wenn das Alkohollösungsmittel nicht verwendet wurde, hohe lokale Konzentrationen an Wasser zu einer Ausfällung eines festen Materials führten. Ein Teil der Lösung wurde dann bei Raumtemperatur in einen luftdichten Behälter eingeführt, um die Lagerfähigkeit zu bestimmen, und ein anderer Teil wurde 18 Stunden lang in einen Ofen von 50°C eingeführt, um die Hydrolyse zu vervollständigen. Die hydrolysierte Lösung wurde bei Raumtemperatur auf einem Glas ausgestrichen und kondensieren gelassen unter Bildung eines Filmes. Die Lagerfähigkeit des hydrolysierten Vorläufers bei Raumtemperatur und die Eigenschaften des gebildeten Filmes sind in der weiter unten folgenden Tabelle I zusammengefaßt.

Beispiele 10 - 16 (Polysiloxanfilme)

Unter Anwendung der Verfahren der Beispiele 1 und 9 wurde ein zu 100 % hydrolysiertes Vorläufer hergestellt aus Tributylzinnacetat (TBTA) und Äthylsilikat 40 (ES-40) in Molverhältnissen innerhalb des Bereiches von 0,1:1 bis 2,5:1, wie in der folgenden Tabelle I angegeben. Das Molverhältnis von Zinn zu Silicium in dem hydrolysierten Vorläufer betrug 1/5 des Molverhältnisses von TBTA:ES-40, das zur Herstellung des Vorläufers angewendet wurde.

Wie in der folgenden Tabelle I angegeben, nahm die Lagerfähigkeit zu und die Beständigkeit gegen Rißbildung eines aus dem

Vorläufer hergestellten Films wurde besser, wenn der Gehalt an Tributylzinn in dem Vorläufer anstieg. Bei einem Molverhältnis von TBTA zu ES-40 von 0,1:1 hatte der gebildete Film eine unzureichende Haftung und löste sich ab. Bei Molverhältnissen von etwa 0,4:1 bis etwa 1,3:1 hatte der gebildete Film eine gute Härte, jedoch wurde die Filmhärte bei Molverhältnissen von TBTA zu ES-40 von mehr als etwa 1,7:1 schlecht.

Tabelle I

Bei- spiel Nr.	Bin- de- mittel	Molver- hältnis	Filmhärte	Filmrißbil- dung	Lagerfähig- keit
			löste sich	stark	gelierte nach 1 Monat
10	A	0,1/1	ab		
11	B	0,4/1	gut	mäßig	"
12	C	0,7/1	gut	schwach	gelierte nach 2 Monate
9	D	1,0/1	gut	gering	"
13	E	1,3/1	gut	keine	gelierte nach 6 Monate
14	F	1,7/1	mäßig	keine	gut nach 1 Jahr
15	G	2,0/1	schlecht	keine	"
16	H	2,5/1	schlecht	keine	"

Beispiel 17 (Antibewuchs-Überzug)

Es wurde ein Antibewuchs-Überzug hergestellt durch Pulverisieren eines Teils des in Beispiel 8 hergestellten getrockneten Polysiloxans in einem Hochgeschwindigkeits-Labormischer. 30 Gew.-Teile des pulverisierten Polysiloxans wurden mit 100 Gew.-Teilen eines Vinylüberzugs vereinigt, dessen Zusammensetzung in der folgenden Tabelle II angegeben ist.

Tabelle II

Vinylharz-Copolymeres (der Firma Union Carbide)	10 Gew.-%
VIIH	3 "
VYH	2 "
Pigmente Titandioxid	1 "
Lampenruß	5 "
Magnesiumsilikat-Streckmittel	
Weichmacher (Chlorowax 40 der Firma Diamond Shamrock)	14 "
Toluol-Lösungsmittel	30 "
Methyläthylketon-Lösungsmittel	30 "
	<hr/>
	100 Gew.-%

Beispiel 18 (Antibewuchs-Überzug)

Ein Antibewuchs-Überzug wurde hergestellt durch Vereinigen des Polysiloxans des Beispiels 8 mit einer gleichen Gewichtsmenge 2-Methoxyäthanol in einer Fugelmühle, bis eine Paste aus einer feinen Dispersion erhalten wurde. 60 Gew.-Teile der Dispersion wurden mit 100 Gew.-Teilen des Vinylüberzugs der Tabelle II kombiniert.

Tabelle III

Chloriertes Kautschukharz (Parlon 10 der Firma Hercules Chemical Co.)	11 Gew.-%
Chloriertes Paraffin (Chlorowax 40 der Firma Diamond Shamrock)	9 "
Weichmacher: Dioctylphthalat	2,5 "
Metallorganischer Wärmestabilisator (Theracrite 34 der Firma M & E Chemicals)	0,5 "
Pigment: rotes Eisenoxid	5,0 "
Füllstoffe: Siliciumdioxid-Füllstoff	20,00"
Lösungsmittel: Xylol	52,00"
	<hr/>
	100,00 Gew.-%

Beispiel 19 (Antibewuchs-Überzug)

Ein chlorierter Antibewuchs-Kautschuküberzug wurde hergestellt durch Vereinigen von 30 Gew.-Teilen des biologisch aktiven Polysiloxan-Zusatzes des Beispiels 17 mit 100 Gew.-Teilen des chlorierten Kautschuküberzugs, dessen Bestandteile in der obigen Tabelle III angegeben sind.

Beispiel 20 (Antibewuchs-Überzug)

Es wurde ein anderer chlorierter Kautschuk-Antibewuchs-Überzug hergestellt durch Vereinigen von 60 Gew.-Teilen der biologisch aktiven Polysiloxandispersion des Beispiels 18 mit 100 Gew.-Teilen des chlorierten Kautschuküberzugs des Beispiels 19. Der dabei erhaltene Überzug war ein zufriedenstellender bewuchshemmender Überzug.

Beispiel 21 (Antibewuchs-Überzug)

Es wurde ein Antibewuchs-Epoxyanstrich hergestellt durch Vereinigen der in der folgenden Tabelle IV angegebenen Komponenten bis zur Bildung einer gleichmäßigen Dispersion. Der dabei erhaltene Anstrich wurde durch Aufsprühen oder Aufbürsten auf Beton, Holz-, Aluminium- und Stahlsubstrate aufgebracht, um einen Schutz gegen Bewuchsbildung zu erzielen.

Tabelle IV

Epoxyharz (Epon 828 der Firma Shell Chemical)	18 Gew.-Teile
Aluminiumsilikat-Streckmittel	12 "
rotes Eisenoxid-Pigment	3 "
Xylol-Lösungsmittel	30 "
Polyamid-Härter (Veramid 140 der Firma General Mills)	15 "
Vorläufer des Beispiels 1	24 "

Beispiel 22 (Füllstoff)

Es wurde ein Füllstoff zur Herstellung von weißen Antibewuchs-Überzügen hergestellt durch Mischen von 56 Gew.-Teilen Siliciumdioxidpulver (Teilchengröße 0,147 bis 0,074 mm (100 bis 200 mesh)) mit 300 Gew.-Teilen Bariummetaborat und 11 Gew.-Teilen Zinkoxid. Es wurde gefunden, daß der Füllstoff bei Verwendung in Antibewuchs-Decküberzügen für anorganische Zink-Grundiermittel zufriedenstellend war.

Beispiel 23 (Füllstoff)

Ein Füllstoff zur Herstellung von roten Antibewuchs-Überzügen wurde hergestellt durch Mischen von 85 Gew.-Teilen Siliciumdioxidpulver (Teilchengröße 0,147 bis 0,074 mm (100 bis 200 mesh)) mit 5 Gew.-Teilen rotem Eisenoxid und 10 Gew.-Teilen Zinkoxid. Es wurde gefunden, daß der Füllstoff bei der Verwendung in Antibewuchs-Decküberzügen für anorganische Zink-Grundierüberzüge zufriedenstellend war.

Beispiel 24 (Füllstoff)

Es wurde ein Füllstoff zur Herstellung von grünen Antibewuchs-Überzügen hergestellt durch Mischen von 85 Gew.-Teilen Siliciumdioxidpulver (Teilchengröße 0,147 bis 0,074 mm (100 bis 200 mesh)) mit 5 Gew.-Teilen Chrom(III)oxid und 10 Gew.-Teilen Zinkoxid. Es wurde gefunden, daß der Füllstoff bei der Verwendung in Antibewuchs-Decküberzügen für anorganische Zink-Grundierüberzüge zufriedenstellend war.

Beispiel 25 (Füllstoff)

Es wurde ein Füllstoff für die Herstellung von Antikorro-

sions-Antibewuchs-Überzügen hergestellt durch Mischen von 98 Gew.-Teilen Zinkstaub mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 8 Mikron und 2 Gew.-Teilen rotem Eisenoxid. Es wurde gefunden, daß der Füllstoff für die Herstellung von Antikorrosions-Antibewuchs-Überzügen für den direkten Auftrag auf sandgestrahlte Stahloberflächen zufriedenstellend war.

Beispiel 26 (Füllstoff)

Es wurde ein Füllstoff für die Herstellung von Antikorrosions-Antibewuchs-Überzügen hergestellt durch Mischen von 88 Gew.-Teilen Zinkstaub mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 8 Mikron mit 10 Gew.-Teilen Siliciumdioxidpulver (Teilchengröße 0,147 bis 0,074 mm (100 bis 200 mesh)) und 2 Gew.-Teilen rotem Eisenoxid. Es wurde gefunden, daß der Füllstoff für die Herstellung von Antikorrosions-Antibewuchs-Überzügen für den direkten Auftrag auf sandgestrahlte Stahloberflächen zufriedenstellend war.

Beispiele 27 - 35 (Antibewuchs-Decküberzüge)

Es wurden Antibewuchs-Beschichtungsmassen hergestellt durch 80 %ige Hydrolyse der in der Tabelle I angegebenen Bindemittel A-H und Mischen von 35 Gew.-Teilen des hydrolysierten Bindemittels mit 35 Gew.-Teilen des Füllstoffes des Beispiels 22 zur Durchführung der Beispiele 27 bis 34. In Beispiel 35 wurde ein Kontrollüberzug hergestellt durch Mischen von 35 Gew.-Teilen unsubstituiertem Äthylsilikat 40, das zu 80 % hydrolysiert worden war, mit 65 Gew.-Teilen des Füllstoffes des Beispiels 22. Mit einem Sandstrahlgebläse behandelte Platten wurden zuerst mit einem anorganischen Zink-Grundierüberzug versehen und anschließend wurden sie mit einem Material der Beispiele 27 bis 34 beschichtet,

das ausgehärtet wurde unter Bildung eines Antibezugs-Decküberzuges innerhalb von 3 bis 4 Minuten. Das Beispiel 35 stellt ein Kontrollbeispiel dar. Die beschichteten Platten wurden in Florida/USA 12 Monate lang in Meerwasser eingetaucht und alle zwei Monate auf das Entenmuschel-Wachstum hin visuell untersucht. Die Platten wurden in bezug auf das Entenmuschel-Wachstum unter Anwendung einer von 0 bis 10 reichenden Skala bewertet, wobei der Wert 0 ein vollständiges Versagen bedeutet, d.h. die Platte war mit Entenmuscheln überzogen, während der Wert 10 kein Entenmuschelwachstum anzeigt. Die nach 2, 4, 6 und 12 Monaten erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle V angegeben. Wie aus der Tabelle V hervorgeht, wurde mit zunehmendem Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Überzug die Beständigkeit gegen Entenmuschel-Wachstum besser, wobei ein Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen von nur 0,7:5 (Einheitsmittel C) das Entenmuschel-Wachstum mindestens ein Jahr lang verhinderte. Andererseits versagte die Kontrollprobe, die kein Tributylzinn enthält, nach nur 2 Monaten fast vollständig.

Vor und nach dem Eintauchen für einen Zeitraum von 1 Jahr in Meerwasser in Florida/USA wurde die Auslaugrate des Zinns aus dem Überzug des Beispiels 20 bestimmt. Dabei wurde gefunden, daß pro Tag $0,4 \mu\text{g}$ Zinn pro cm^2 Oberfläche aus dem Überzug ausgelaugt wurden, was, wie angenommen wird, auf die Hydrolyse der Sauerstoff-Zinnbindung zurückzuführen ist. Alle Decküberzüge wiesen eine gute Verträglichkeit mit den organischen Zink-Grundier-Überzügen auf.

Tabelle VAntibewuchs-Hochstuck

Beispiel Nr.	Bindemit- tel	<u>Eintauchzeit (Monate)</u>			
		2	4	6	12
27	A	6-7	6	6	0
28	B	10	10	8-9	5
29	C	10	10	10	10
30	D	10	10	10	10
31	E	10	10	10	10
32	F	10	10	10	10
33	G	10	10	10	10
34	H	10	10	10	10
35	Kontrolle	1	0-1	1	0

Beispiel 36 - 42 (Antibewuchs-Antikorrosions-Überzüge)

Es wurden Antibewuchs-Antikorrosions-Beschichtungsmassen hergestellt durch 80 %ige Hydrolyse der Bindemittel A-G der Tabelle I und Mischen von 35 Gew.-Teilen des hydrolysierten Bindemittels mit 65 Gew.-Teilen des Füllstoffs des Beispiels 25 zur Durchführung der Beispiele 36 bis 42. In Beispiel 43 wurde ein Kontrollüberzug hergestellt durch Mischen von 35 Gew.-Teilen unsubstituiertem Äthylsilikat 40, das zu 80 % hydrolysiert worden war, mit 65 Gew.-Teilen des Füllstoffs des Beispiels 25. Mit einem Sandstrahlgebläse behandelte Metallplatten wurden mit der Mischung beschichtet, die dann innerhalb von etwa 3 bis etwa 4 Minuten ausgehärtet

wurde zu einem Antibewuchs-Überzug. Die beschichteten Platten wurden 12 Monate lang in Florida/USA in Meerwasser eingetaucht und alle zwei Monate in bezug auf das Entenmuschel-Wachstum visuell untersucht, wobei eine Bewertung unter Anwendung einer von 0 bis 10 reichen Skala durchgeführt wurde; der Wert 0 bedeutet ein vollständiges Versagen, d.h. die Platte war mit Entenmuscheln überzogen, während der Wert 10 anzeigt, daß kein Entenmuschelwachstum auftrat. Die nach 2, 4, 6 und 12 Monaten erhaltenen Testergebnisse sind in der folgenden Tabelle VI angegeben. Wie in der folgenden Tabelle VI angegeben, nahm mit zunehmendem Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen in dem Überzug die Beständigkeit gegen das Entenmuschelwachstum zu, wobei bei einem Verhältnis von Zinnatomen zu Siliciumatomen von nur 0,4:5 (Bindemittel B) das Entenmuschelwachstum ein Jahr lang verhindert wurde. Andererseits versagte die Kontrollprobe, die kein Tributylzinn enthielt, als Antibewuchs-Überzug innerhalb von nur 2 Monaten vollständig.

Tabelle VI

Entenmuschel-Wachstum

Beispiel Nr.	Bindemittel	<u>Eintauchzeit (Monate)</u>			
		2	4	6	12
36	A	7	7	7	10
37	B	10	10	10	10
38	C	10	10	10	10
39	D	10	10	10	10
40	E	10	10	10	10
41	F	10	10	10	10
42a	G	10	10	10	10
43	Kontrolle	0	0	0	0

Die Überzüge gemäß den Beispielen 36 bis 42 können zur Erzielung eines maximalen Korrosionsschutzes und einer maximalen Beständigkeit gegen Bewuchs auf anorganische Zirk-Grundierüberzüge aufgebracht werden.

Die vorliegende Erfindung liefert höchst beständige Antebewuchs-Überzüge, die mit anorganischen Zirküberzügen vergleichbar (konstitut) sind und gegenüber dem Wachstum von bewuchserregenden Organismen eine lang anhaltende Widerstandskraft haben.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf die beste Ausführungsform näher erläutert, es ist jedoch für den Fachmann selbstverständlich, daß sie darauf nicht beschränkt ist, sondern daß diese in vieler Hinsicht abgeändert und modifiziert werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird.